MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXVIII, ZWEITES HEFT
MIT 3 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 19. MÄRZ 1940)

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1940

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4;

aus den **Vereinigten Staaten von Nordamerika** an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Verlag von Julius Springer in Wien I

XXVIII. Band — Inhaltsverzeichnis — 2. Heft

Seite

Hegedüs, M. und **I. Juvancz.** Bestimmung von Kalium und Natrium im Blutserum für Mikromengen 113

Dombrowski, Anna. Eine vereinfachte Methode der Mikro-C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen (I. Mitteilung) 125

Dombrowski, Anna. Eine vereinfachte Methode der Mikro-C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen (II. Mitteilung) 136

Tetzner, E. Erhöhung der Empfindlichkeit der Ninhydrinreaktion durch Zusatz von Spuren von Ascorbinsäure 141

Dubský, J. V. Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie (XI. Mitteilung) 145

Fischer, R. Eine Vorrichtung zur Untersuchung flüchtiger und flüssiger Substanzen auf dem Mikroschmelzpunktapparat 173

v. Christiani, A. Freiherr. Über ein neues physiologisch wirksames Oxydationsprodukt des Ergosterins (Vorläufige Mitteilung) 183

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 186

Buchbesprechungen 198

Aus dem I. Chemischen Institut (Direktor: Prof. Dr. *T. Széki*) und aus der I. Medizinischen Klinik (Direktor: Prof. Dr. *F. Herzog*) der Königl. Ungarischen Pázmány Péter-Universität zu Budapest.

Bestimmung von Kalium und Natrium im Blutserum für Mikromengen.

Von

M. Hegedüs und I. Juvancz.

(Eingelangt am 22. Juli 1939.)

Das Verhalten des Kaliums und Natriums erscheint vom biologisch-pathologischen Standpunkt vielfach als gegensätzlich. In den extracellulären Flüssigkeiten ist viel Natrium und wenig Kalium, in den Zellen dagegen viel Kalium und wenig Natrium vorhanden. Die Rolle des Natriums im Wasserhaushalte des Organismus ist wohl bekannt, die des Kaliums jedoch wesentlich weniger gut. Die Natriumabnahme ist charakteristisch für einige pathologische Zustände; ganz besonders tritt diese Erscheinung bei der Nebenniereninsuffizienz hervor, wo der Kaliumgehalt eine Erhöhung aufweist und der Natriumverlust durch Kaliumzufuhr deutlich erhöht werden kann. Beim Myxödem zeigt das Serum-Natrium nach *E. Margitay-Becht*[1] eine kleine, doch mit Sicherheit nachweisbare Abnahme; das Verhalten des Kaliums ist jedoch völlig ungeklärt. Vom biologisch-pathologischen Standpunkt gesehen ist es nicht ausreichend, das eine oder das andere Alkalimetall zu bestimmen; ganz besonders wichtig ist die Kenntnis der Menge der Gesamtalkalien sowie auch des Verhältnisses Kalium : Natrium. Nur das von roten Blutkörperchen völlig befreite Blutserum kann zur Kaliumbestimmung verwendet werden, da diese beträchtliche Mengen Kalium enthalten. Der Kaliumgehalt des Blutserums ist gering und seine Effekte sind auch als verhältnismäßig klein zu bewerten.

Es war deshalb wünschenswert, eine Arbeitsweise anzuwenden, welche die Bestimmung des Kaliums und des Natriums in derselben Probe auch in kleineren Blutserummengen mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten erlaubt. Solche Verfahren, welche Kalium und Natrium in derselben Probe bestimmen, beschränken sich in der Regel auf das Feststellen

[1] *E. Margitay-Becht,* Klin. Wschr. **1937**, 1353.

des Gesamtalkali- und des Kaliumwertes, der Natriumwert wird aus der Differenz berechnet. Die Gesamtalkalibestimmung sowohl in Form der Chloride als auch in der der Sulfate ist unsicher und schwer ausführbar.

Einer von uns[1] hatte vor Jahren eine Mikroalkalibestimmung ausgearbeitet, mit deren Hilfe Kalium und Natrium in derselben Probe bestimmbar sind. Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, Kalium und Natrium in Form der Jodide mittels Isobutylalkohol-Diäthyläther-Gemisches zu trennen und die getrennten Jodide nach *L. W. Winklers* maßanalytischem Verfahren[2] zu bestimmen. Die Alkalien müssen bei dieser Arbeitsweise vorerst isoliert werden. Die Ergebnisse der Mikrobestimmung erfordern im vorliegenden Falle, also bei wenig Kalium neben viel Natrium, einen Korrektionswert für ersteres. Diese Erfordernisse werden jedoch im Falle von Blutserum nicht zum Nachteil, da es bei jeder Präzisions-Mikroalkalibestimmung nötig ist, daß im Interesse der Genauigkeit die Alkalien vorerst von Erdalkalien, Eisen usw. getrennt werden, um ein Mitreißen der Lösungsgenossen zu verhindern; in Fällen — wie beim Blutserum —, wo das Verhältnis Kalium : Natrium nahezu 1 : 20 ist, wird der große Natriumüberschuß bei jeder Arbeitsweise mehr oder minder den Kaliumwert beeinflussen. Bei Mikromengen kann dieser Einfluß verhältnismäßig sehr anwachsen und muß somit in Betracht gezogen werden. Die erwähnte Arbeitsweise ist in Gegenwart von Chloriden und Sulfaten ohne weiteres, bei Nitraten und Carbonaten nach vorhergehendem Zersetzen mit Salzsäure, anwendbar. Das Verfahren versagt jedoch in Gegenwart von Phosphaten. Da das Blutserum nach Oxydation der organischen Substanzen bedeutende Phosphatmengen enthält, mußte ein Alkali-Isolierungsverfahren ausgearbeitet werden, welches die Trennung der Alkalien nicht nur von den Erdalkalien und vom Eisen, sondern auch von der Phosphorsäure erlaubt. Da es sich um eine Präzisionsmikromethode handelt, muß während der Arbeit auch darauf geachtet werden, daß kleine Mengen von Kieselsäure, die aus den Geräten in die Lösung gelangt sind, gleichfalls entfernt werden. Noch wichtiger ist es, die Arbeit von vornherein so zu leiten, daß während der Manipulationen keine Alkalien aus den Geräten und verwendeten Präparaten hinzutreten können. Diesen Erfordernissen entsprechend haben die Verfasser folgendes besonders für Blutserum geeignetes Alkali-Isolierungsverfahren ausgearbeitet.

Es kommen bei einer Probe je 3 ccm Blutserum zur Anwendung, die aus einer Pipette durch möglichst langsames Austropfen in einen Mikro-Kjeldahlkolben aus Quarz eingemessen werden. Nachdem die 3 ccm Serum mit 1,5 ccm konz. Schwefelsäure vermengt worden sind, wird eine kleine Quarzperle in den Kolben gegeben, um gleichmäßiges Sieden zu erreichen, und unter den schräg eingeklemmten Kjeldahlkolben

[1] *M. Hegedüs*, Z. analyt. Chem. **107**, 166 (1936).
[2] *L. W. Winkler*, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **63**, 386 (1922).

eine kleine Bunsenflamme gebracht (unter der Kapelle). Die Flüssigkeit wird in gelindem Sieden erhalten, bis sie syrupdick und pechschwarz erscheint; beim ersten heftigen Stoßen (etwa nach 10 Minuten) muß das Sieden unterbrochen werden. Nachdem der Kolbeninhalt sich etwas abgekühlt hat, werden 0,5 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd[1] zugefügt. Nach einige Minuten währendem Sieden wird die Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds nach nochmaliger Abkühlung wiederholt. Im Laufe einer halben Stunde werden noch dreimal je 0,5 ccm von diesem Oxydationsmittel zugesetzt, worauf der Kolbeninhalt farblos oder hellgelb[2] erscheint. Die etwas abgekühlte syrupdicke Flüssigkeit wird mit wenig dest. Wasser quantitativ in eine Platinschale übergespült und zum Eindampfen aufs Wasserbad gebracht. In Gegenwart von Schwefelsäure sind auf diese Weise die letzten Anteile des Wassers nicht entfernbar; die Platinschale kann, wenn kein weiteres Entweichen von Wasserdämpfen wahrnehmbar ist, auf einen Babotrichter gebracht werden, wo — um ein eventuelles Spritzen zu vermeiden — anfänglich behutsam mit kleiner Flamme erwärmt wird. Ist alles Wasser vertrieben, so wird stärker erhitzt, um die Schwefelsäure soweit als möglich abzurauchen. Die letzten Überreste werden über freier Flamme entfernt, indem die Platinschale mittels einer Platinspitzenzange darübergehalten wird. Hierbei ist sorgfältig darauf zu achten, daß der Schalenboden nicht zur deutlichen Rotglut erhitzt wird, was in einer wenig beleuchteten Ecke des Laboratoriums (unter der Kapelle) beobachtet werden kann. Das Erhitzen ist bei erster beginnender Rotglut zu unterbrechen, wird jedoch öfters wiederholt. Der Schaleninhalt färbt sich während dieses Vorganges infolge der noch unzersetzt gebliebenen organischen Substanzen mehr oder minder braun. Sollte die Braunfärbung durch behutsames Erhitzen nicht verschwinden, so muß der Schaleninhalt mit 1 bis 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und abermals abgeraucht werden. Ist der Rückstand nahezu rein weiß, so wird er in etwa 1 ccm dest. Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit 1 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) gefärbt und tropfenweise mit so viel verdünnter Ammoniaklösung versetzt, bis sie deutlich gelb erscheint und Ammoniakgeruch wahrnehmbar ist. Nun wird 0,1 g fein verriebenes Calciumoxyd („pro analysi") grob abgewogen, geglüht, in einen mit Glasstopfen versehenen Meßzylinder gebracht und mit 10 ccm dest. Wasser kräftig durchgeschüttelt. Die Suspension wird kurz stehen gelassen, bis sich die groben Teile abgesetzt haben; die milchige Flüssigkeit wird behutsam vom Bodensatz abgegossen und in die Platinschale gebracht.

[1] Das Wasserstoffsuperoxyd muß alkalifrei sein; im entgegengesetzten Falle ist der Alkaligehalt zu bestimmen.

[2] Da im weiteren Verlauf der Arbeit mit Schwefelsäure abgeraucht wird, ist das Zurückbleiben kleiner Mengen unzerstörter organischer Substanzen belanglos.

Mit einem Uhrglas bedeckt, wird diese 10 Minuten lang aufs Wasserbad und nachher auf eine Asbestplatte gestellt, wo die Flüssigkeit 1 Minute in gelindem Sieden gehalten wird. Das Uhrglas muß nach beendetem Sieden mit Hilfe einer Mikrospritzflasche gründlich mit warmem Wasser abgespült werden. Die noch warme Flüssigkeit — die insgesamt nicht mehr als 10 bis 15 ccm betragen soll — wird in einen möglichst kleinen, mit Blaubandfilter (Durchmesser 5 cm) versehenen Glastrichter gegossen. Niederschlag und Filter werden tunlichst durch Dekantierung mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat (A) wird in einer kleinen Jenaer Glasschale aufgefangen; es soll nicht mehr als etwa 20 ccm betragen. Die Glasschale wird aufs Wasserbad gestellt; hat der Schaleninhalt beiläufig dessen Temperatur angenommen, so werden unter Umrühren mittels eines Glasstäbchens aus einer Pipette tropfenweise 3 ccm kaltgesättigte Ammoniumoxalatlösung („pro analysi") zugegeben. Die Glasschale beläßt man noch 5 bis 10 Minuten auf dem Wasserbad; während dieser Zeit setzt sich der ausgeschiedene feinverteilte Niederschlag ab. Die mit einem Uhrglas bedeckte Schale wird nun auf 2 bis 3 Stunden beiseitegestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird durch ein kleines Weißbandfilter (Durchmesser 5 cm) filtriert und mit möglichst wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Das in der Platinschale aufgefangene Filtrat (B) wird zum Eindampfen aufs Wasserbad gestellt und nachher mit 8 bis 10 Tropfen konz. Schwefelsäure über dem Babotrichter abgeraucht. Wie oben beschrieben, beendet man das Abrauchen behutsam über freier Flamme. Um alle Reste der Ammonsalze sicher zu entfernen, ist es zweckmäßig, das Abrauchen mit je 1 bis 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zwei- bis dreimal zu wiederholen. Die reinen Alkalien werden in 1 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad abermals eingedampft, um die im Laufe der Arbeit in Lösung gegangene geringfügige Kieselsäuremenge abzuscheiden. Die eingetrocknete Salzmenge wird in wenig dest. Wasser gelöst; die Lösung spült man durch ein kleines Weißbandfilter quantitativ in eine etwa 50 ccm fassende Quarzschale mit gewölbtem Boden.

Das geschilderte Alkali-Isolierungsverfahren gewährleistet bei peinlichem Einhalten der oben angegebenen Arbeitsweise, daß: 1. alle Phosphorsäure entfernt ist;[1] 2. Alkalien weder durch Inklusion mitgerissen worden, noch durch Abrauchen verlorengegangen und daß 3. Ammoniumsalze bis auf die letzten Spuren vertrieben sind.[2] Geringste Mengen Calcium können gegebenenfalls in Form von Oxalat zu den Alkalien gelangen;[3]

[1] Das Filtrat (A) enthält nur Spuren von Phosphorsäure, die lediglich einige γ betragen (Molybdatreaktion!) und somit außer Betracht bleiben.

[2] Die Lösung der so gereinigten Alkalien gibt mit dem *Neßler*schen Reagens nicht einmal nach einigem Stehen eine merkbare Gelbfärbung.

[3] 50 ccm dest. Wasser lösen 0,3 mg Calciumoxalat.

da aber Calcium bei dem nachstehend beschriebenen Verfahren beim Natrium gefunden wird, kommt im Falle des Blutserums, in dem das Verhältnis Kalium : Natrium etwa 1 : 20 ist, dieser Fehler prozentgemäß nicht in Betracht.

Die Alkaliisolierung nimmt bei dem angegebenen Verfahren etwa 4 bis 5 Stunden Arbeit in Anspruch und kann — die 2 bis 3 Stunden Wartezeit nach der Oxalatfällung inbegriffen — mit wenig Mühe bequem in einem Arbeitstag ausgeführt werden. Die jodometrische Kalium-Natrium-Trennung und -Bestimmung ist dann an den reinen Alkalien ohne weiteres ausführbar.

Den in der Quarzschale befindlichen Alkalien werden 2 ccm Jodwasserstoffsäure „pro analysi" ($D = 1{,}96$) zugefügt und der Schaleninhalt auf dem Wasserbade eingedampft. Die Salzmenge erscheint nach Abdampfen in jedem Falle dunkel, da sie einen Teil des freigewordenen Jods zurückhält. Zu dessen Entfernung wird der Rückstand zuerst mit wenig dest. Wasser, dann zwei- bis dreimal mit dest. Wasser bzw. Äthylalkohol eingedampft. Die reinen Alkalijodide werden dreimal nach vorhergehendem Trocknen mittels des Lösungsmittels (s. unten) ausgezogen; die vereinigten Filtrate enthalten das Natrium; Kalium bleibt ungelöst zurück.

Die *Arbeitsweise* ist die folgende: Die Jodide werden vor der ersten Extraktion auf 1 Stunde, vor der zweiten und dritten auf je 20 bis 30 Minuten in den auf 120 bis 130° C erhitzten Trockenschrank gebracht. Das getrocknete Salzgemisch wird bis zur weiteren Verarbeitung in einem Schwefelsäure-Exsiccator aufbewahrt. Das angewendete Lösungsmittel besteht aus einem mit Kaliumjodid gesättigten Gemisch von wasserfreiem Isobutylalkohol und wasserfreiem Äthyläther (1 : 1,5). Der Kaliumjoddidgehalt des klaren Lösungsmittels wird ein für allemal festgestellt.[1] Das Salzgemisch wird dreimal mit je 6 ccm des Lösungsmittels behandelt. Die 6 ccm werden in Anteilen von je 2 ccm der trockenen Salzmenge zugefügt. Nach jedem neuen Zusatz erfolgt beim ersten Auszug ein etwa 1 Minute langes, beim zweiten und dritten Auszug ein $^1/_2$ Minute langes gründliches Zerreiben des Schaleninhaltes mittels eines kleinen Glaspistills. Nach Zugabe des letzten Anteils wird die mit einem Uhrglas bedeckte Schale samt Pistill auf etwa 2 Minuten beiseitegestellt. Bei der Dekantierung wird ein kleiner langstieliger, zu halbmikrochemischen Arbeiten geeigneter Glastrichter (Stiellänge 12 cm, lichte Weite 2 bis 3 mm, Trichterbreite 22 mm) benützt, der mit zwei ineinandergefügten, mit dem Lösungsmittel getränkten Weißbandfiltern (Schleicher & Schüll Nr. 551) von 3,5 cm Durchmesser beschickt ist. Man muß die Flüssigkeit

[1] Die Bereitung des Extraktionsmittels aus Isobutylalkohol, Äthyläther und Kaliumjodid sowie das Trocknen dieser Substanzen, ferner die Bestimmung des Kaliumgehaltes, sind in der Originalabhandlung von *M. Hegedüs* (s. Fußnote 1, S. 114) angegeben (S. 168, 169).

bei der Dekantierung mit Hilfe des Pistills in den Trichter gießen, wobei selbstverständlich der Kontakt zwischen Schalenausguß und Pistill nicht aufgegeben werden darf. Die Operation nimmt 1 bis 2 Minuten oder noch weniger in Anspruch. Das Kaliumsalz soll möglichst in der Schale zurückbleiben. Um einem Verlust vorzubeugen, ist es notwendig, nach der Filtration die äußere Wandung des Ausgusses mit einem kleinen Stück Filterpapier sorgfältig abzuwischen und dieses auf das Filter zu werfen. Das Filtrat, das das Natrium enthält, wird in einer etwa 50 bis 60 ccm fassenden Jenaer Glasschale aufgefangen. Es ist ratsam, dem Filtrat einige Tropfen $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung beizufügen. Einige Kubikzentimeter Äthylalkohol sind erforderlich, um das Vermischen des Isobutylalkohols mit der Thiosulfatlösung zu ermöglichen. Das Filter wird 1mal mit Äthylalkohol und dann 3- bis 4mal mit heißem Wasser behandelt und quantitativ in die Quarzschale zurückgewaschen. Der Schaleninhalt kommt, mit einem Tropfen Jodwasserstoffsäure versetzt, aufs Wasserbad, um eingedampft zu werden. Das Trocknen und Ausziehen wird wiederholt. Nach beendeter Trennung wird sowohl das im Extraktionsmittel befindliche Natriumjodid als auch das in der wäßrigen Lösung zurückgebliebene Kaliumjodid auf dem Wasserbad durch Eindampfen von den Lösungsmitteln befreit, der Rückstand mit wenig dest., warmem Wasser aufgenommen und über Watte in einen Jenaer 200-ccm-Kochkolben übergespült. Die Jodidbestimmung nach *L. W. Winkler* wird wie folgt vorgenommen.

Den etwa 100 ccm betragenden kalten Lösungen wird so viel Chlorwasser zugefügt, daß die Farbe des zuerst ausgeschiedenen Jods — durch Oxydation zu Jodat — vollständig verschwindet. Die Lösungen werden bei Gegenwart weniger angefeuchteter Bimssteinkörnchen im Kochkolben etwa 10 Minuten in wallendem Sieden gehalten, um alles überschüssige Chlor zu entfernen. Es ist zweckmäßig, sich durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) von der Chlorfreiheit zu überzeugen. Die abgekühlten, mit dest. Wasser auf etwa 100 ccm ergänzten Lösungen werden mit 20 ccm 25%iger Phosphorsäure und überschüssigem, in dest. Wasser gelöstem Kaliumjodid versetzt. Das freiwerdende Jod wird bei Natrium mit auf Kaliumbijodat eingestellter und mit Amylalkohol konservierter $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, bei Kalium mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung gemessen. 1 ccm $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung entspricht 0,384 mg Natrium; 1 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung entspricht 0,0650 mg Kalium. Beim Natrium wird auch diejenige Kaliummenge gefunden, die vom Kaliumjodidgehalt des angewendeten Auszugsmittels stammt. Dementsprechend muß sie in Abzug gebracht werden.

Wie aus der früheren Arbeit[1] ersichtlich ist, benötigt das Verfahren,

[1] A. a. O., S. 172 (s. Fußnote 1, S. 114).

wenn das Verhältnis Kalium : Natrium zugunsten des letzteren stark verschoben ist, eine Korrektur. Um diese einwandfrei festzustellen, wurden aus bei 100° C getrocknetem, im Schwefelsäureexsiccator aufbewahrtem Kaliumchlorid („pro analysi", Merck) und Natriumchlorid („pro analysi", Kahlbaum) vier Stammlösungen hergestellt, die in je 500 ccm folgende Salzmengen gelöst enthielten:

Lösung	I:	0,0230 g	Kaliumchlorid	und	0,4911 g	Natriumchlorid;
„	II:	0,0343 „	„	„	0,5006 „	„ ;
„	III:	0,0455 „	„	„	0,4918 „	„ ;
„	IV:	0,0591 „	„	„	1,4246 „	„ .

Zu den Bestimmungen wurden je 25 ccm der Stammlösungen verwendet.

Das Verhältnis Kalium : Natrium entsprach bei Lösung I dem des gesunden Blutserums; Lösungen II und III enthielten neben praktisch der gleichen Natriummenge anderthalb- bzw. zweimal so viel Kalium. In Lösung IV war das Verhältnis Kalium : Natrium nahezu dasselbe wie bei I, die absolute Salzmenge betrug jedoch fast das Dreifache. Es wurden mit jeder Stammlösung je 4 Parallelversuche ausgeführt. Bei den Lösungen I, II und III wurde vollständig nach der oben angegebenen Weise gearbeitet. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tabelle I zusammengefaßt. Die Korrektur ist in jedem Falle sowohl in Beziehung auf Kalium als auch auf Natrium positiv. Der Natriumkorrektionswert beträgt bei den drei Lösungen im Mittelwert der Reihe nach 0,11, 0,18 und 0,26 mg; in Anbetracht der Natriummenge (etwa 10 mg) ist dieser Wert klein und sein Anwachsen bei steigender Kaliumkonzentration (zwischen Lösung I und III: $\Delta = 1{,}5\%$) zu vernachlässigen, da die Differenzen die Fehlergrenzen der Arbeitsweise nicht überschreiten. Der Kaliumkorrektionswert ist demgegenüber, besonders auf die Menge des Kaliums bezogen, beträchtlich bei Lösung I (im Mittelwert 0,23 mg), nicht zu vernachlässigen bei Lösung II (0,15 mg), jedoch praktisch bedeutungslos bei Lösung III (0,03 mg). Der Kaliumkorrektionswert fällt bei den Versuchen, bei denen die Natriummenge beständig ist, nahezu linear mit dem Anwachsen des Kaliums und wird bei dem Verhältnis Kalium : Natrium = 1 : 10 so klein, daß er zu vernachlässigen ist. Im Besitze dieser Erkenntnisse war es noch wichtig festzustellen, wie sich der Korrektionswert bei identischem Verhältnis von Kalium : Natrium, aber abweichenden absoluten Salzmengen verändert. Diesbezüglich wurden an den Lösungen I und IV je 4 Parallelversuche ausgeführt. Die beschriebene Arbeitsweise erlitt bei diesen Versuchen insofern eine Abänderung, als zum Ausziehen nicht $3 \times 3 \times 2 = 18$ ccm, sondern $3 \times 5 \times 2 = 30$ ccm Extraktionsmittel verwendet wurden und das Reiben und Rühren anstatt 1 bzw. $^1/_2$ Minute in jedem Falle $1^1/_2$ Minuten

Tabelle I.

Einwaage mg	Kalium gefunden mg	Kalium-Korrektionswert mg	Natrium gefunden mg	Natrium-Korrektionswert mg	Σ Alk. gefunden mg	Σ Korrektionswerte mg
	0,40	+ 0,21	9,55	+ 0,11	9,95	+ 0,32
0,61 K	0,41	+ 0,20	9,53	+ 0,13	9,94	+ 0,33
+	0,36	+ 0,25	9,59	+ 0,07	9,95	+ 0,32
9,66 Na	0,36	+ 0,25	9,52	+ 0,14	9,88	+ 0,39
10,27 Σ Alk.	M.-W.:[1] 0,38	M.-W.: + 0,23	M.-W.: 9,55	M.-W.: + 0,11	M.-W.: 9,93	M.W.: + 0,34
	0,77	+ 0,13	9,69	+ 0,16	10,46	+ 0,29
0,90 K	0,75	+ 0,15	9,65	+ 0,20	10,40	+ 0,35
+	0,70	+ 0,20	9,80	+ 0,05	10,50	+ 0,25
9,85 Na	0,78	+ 0,12	9,56	+ 0,29	10,34	+ 0,41
10,75 Σ Alk.	M.-W.: 0,75	M.-W.: + 0,15	M.-W.: 9,68	M.-W.: + 0,18	M.-W.: 10,42	M.-W.: + 0,32
	1,17	+ 0,02	9,38	+ 0,29	10,55	+ 0,31
1,19 K	1,11	+ 0,08	9,36	+ 0,31	10,47	+ 0,39
+	1,15	+ 0,04	9,46	+ 0,21	10,61	+ 0,25
9,67 Na	1,23	— 0,04	9,44	+ 0,23	10,67	+ 0,19
10,86 Σ Alk.	M.-W.: 1,16	M.-W.: + 0,03	M.-W.: 9,41	M.-W.: + 0,26	M.-W.: 10,58	M.-W.: + 0,29

[1] M.-W. = Mittelwert.

betrug.[1] Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, ist der Korrektionswert auch hier überall positiv. Der Natriumkorrektionswert, besonders aber der Kaliumkorrektionswert, zeigen praktisch keine Veränderungen. Das minimal wahrnehmbare Ansteigen beider liegt im Gebiet der Reproduzierbarkeit des Verfahrens. Aus den Tabellen I und II ergibt sich, daß der Kaliumkorrektionswert von den absoluten Mengen unabhängig ist und sich nur mit dem Verhältnis Kalium : Natrium ändert. Zwischen den Verhältnissen 1 : 20 und 1 : 10 ist die Veränderung des Kaliumkorrektionswertes linear anzunehmen. Ist das Verhältnis Kalium : Natrium größer als 1 : 10, so besteht keine Korrektion mehr. Der Natriumkorrektionswert erleidet verhältnismäßig kaum eine Änderung und ist auch absolut genommen klein. Da in pathologischen Fällen im Blutserum meistens ein Anwachsen des Kaliumwertes zu er-

Tabelle II.

Verhältnisse K : Na	Einwaage mg	Kalium gefunden mg	Kalium-Korrektionswert mg	Natrium gefunden mg	Natrium-Korrektionswert mg	Σ Alk. gefunden mg	Σ Korrektionswerte mg
		0,22	+ 0,39	9,57	+ 0,09	9,79	+ 0,48
	0,61 K	0,21	+ 0,40	9,57	+ 0,09	9,78	+ 0,49
	+	0,31	+ 0,30	9,65	+ 0,01	9,96	+ 0,31
	9,66 Na	0,24	+ 0,37	9,46	+ 0,20	9,70	+ 0,57
etwa 1 : 16	10,27 Σ Alk.	M.-W.:[1] 0,25	M.-W.: + 0,36	M.-W.: 9,56	M.-W.: + 0,10	M.-W.: 9,81	M.-W.: + 0,46
		1,21	+ 0,34	27,90	+ 0,11	29,11	+ 0,45
	1,55 K	1,12	+ 0,43	27,82	+ 0,19	28,94	+ 0,62
	+	1,19	+ 0,36	27,67	+ 0,34	28,86	+ 0,70
	28,01 Na	1,08	+ 0,47	27,72	+ 0,29	28,80	+ 0,76
etwa 1 : 18	29,56 Σ Alk.	M.-W.: 1,15	M.-W.: + 0,40	M.-W.: 27,78	M.-W.: + 0,23	M.-W.: 28,93	M.-W.: + 0,63

[1] M.-W. = Mittelwert.

[1] Die Versuche mit Lösung IV sind zum größeren Teil (3) der früheren Arbeit entnommen (a. a. O., S. 172). Da die Menge der zur Anwendung gelangten Extraktionsmittel und die Arbeitszeit beim Reiben den Korrektionswert beeinflussen, mußte auch mit Lösung I bei diesen Versuchen auf die gleiche Weise gearbeitet werden, wie in der früheren Abhandlung beschrieben worden ist.

warten ist, haben wir uns darauf beschränkt, den Kaliumkorrektionswert nur für diese Fälle zu untersuchen. Sollte die Arbeitsweise auf Blutserumproben angewendet werden, wo das Verhältnis Kalium : Natrium kleiner als 1 : 20 ist, so muß der Korrektionswert besonders festgestellt werden. Wie aus der ursprünglichen Arbeit[1] ersichtlich, ist in Fällen,

Tabelle III. Alkaligehalt in 3 ccm Blutserum.

	Kalium mg	± Δ %	Natrium mg	± Δ %	Σ Alk. mg	± Δ %
A. 1.	0,61		9,63		10,24	
2.	0,64	2,5	10,00	1,9	10,64	2,0
	M.-W.:[1] 0,63		9,82		10,44	
B. 1.	0,73		8,93		9,66	
2.	0,73	0,0	8,95	0,1	9,68	0,1
	M.-W.: 0,73		8,94		9,67	
C. 1.	0,61		9,89		10,50	
2.	0,59	1,6	9,78	0,6	10,37	0,7
	M.-W.: 0,60		9,84		10,44	
D. 1.	0,74		9,65		10,39	
2.	0,70	2,8	—	—	—	—
	M.-W.: 0,72		9,65		10,39	
E. 1.	0,54		9,92		10,46	
2.	0,58	3,5	10,10	0,9	10,68	1,1
	M.-W.: 0,56		10,01		10,57	
F. 1.	0,68		9,88		10,56	
2.	0,63	3,8	9,92	0,2	10,55	0,05
	M.-W.: 0,66		9,90		10,56	
G. 1.	0,54		10,05		10,59	
2.	0,62	7,0	9,98	0,35	10,60	0,05
	M.-W.: 0,58		10,02		10,60	
H. 1.	0,57		9,67		10,24	
2.	0,58	1,0	9,78	0,6	10,36	0,6
	M.-W.: 0,58		9,73		10,30	

[1] M.-W. = Mittelwert.

wo Kalium und Natrium in der gleichen Größenordnung vorhanden sind, kein Korrektionswert nötig. Der Korrektionswert ist im Falle von viel Kalium neben wenig Natrium wesentlich kleiner als bei verkehrtem Verhältnis; sollte die Arbeitsweise an Geweben angewendet werden, so ist zu empfehlen, den Korrektionswert für den betreffenden Fall nachzuprüfen.

In Tabelle III teilen wir die Ergebnisse einer Reihe von an Blutserum-

[1] A. a. O., S. 172.

proben ausgeführten Kalium-Natrium-Bestimmungen mit. An acht verschiedenen Sera wurden je zwei Parallelversuche ausgeführt, wobei für eine Bestimmung je 3 ccm zur Anwendung gelangten. Oxydation der organischen Substanz, Isolierung der Alkalien sowie deren Trennung und Bestimmung erfolgten in der beschriebenen Weise. Die aus der Tabelle I hervorgehenden Korrektionswerte wurden angewendet.

Bei den Blutproben A, C, E, F, G und H, bei denen das Verhältnis Kalium : Natrium dem des gesunden Blutserums entsprach, wurde für Kalium der Korrektionswert: +0,23 mg (Lösung I) angebracht. Bei den Proben B und D, wo besonders im ersteren Falle das Verhältnis der Alkalien sich verändert hatte, wurde die Korrektion berechnet.[1] Für Natrium wurden, dem Durchschnitt entsprechend, allemal +0,2 mg als Korrektionswert angewendet. Wie aus Tabelle III ersichtlich, beträgt im Durchschnitt die Unsicherheit der Arbeitsweise (Abweichungen vom Mittelwert $\pm \Delta$) beim Kalium 3%, beim Natrium in der Regel weniger als 1%.

Die angegebene Arbeitsweise ermöglicht diese Genauigkeit für Mikromengen von Kalium in organischen Stoffen neben großem Natriumüberschuß ohne Anwendung mikroanalytischer Hilfsmittel. Jedoch müssen die Vorschriften peinlich eingehalten werden; auch erfordert das rasche und sichere Arbeiten nach diesem Verfahren Übung.

Zusammenfassung.

Es wird eine Arbeitsweise angegeben, um im Blutserum die darin enthaltenen Mengen Kalium und Natrium zu bestimmen. Das Verfahren beruht, im Einklang mit einer früheren Arbeit, darauf, daß Kalium und Natrium in Form der Jodide mittels eines Gemisches von Isobutylalkohol und Diäthyläther getrennt und hierauf die Jodide nach der maßanalytischen Methode von *L. W. Winkler* bestimmt werden. Das Jodid wird hierbei mittels Chlorwassers zu Jodat oxydiert. Nach Zugabe von überschüssigem Kaliumjodid wird das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Je nach dem vorhandenen Verhältnis des Kaliums zum Natrium ist für beide Elemente die Anbringung bestimmter Korrekturwerte erforderlich. Diese wurden in der vorliegenden Arbeit ermittelt. Es werden auch die Ergebnisse einer Reihe von in Blutserumproben ausgeführten Bestimmungen des Kaliums und Natriums angegeben. Die beschriebene Arbeitsweise bedingt Abweichungen vom Mittelwert, die beim Kalium $\pm 3\%$, beim Natrium weniger als $\pm 1\%$ betragen.

[1] Der gefundene Kaliumwert (a) wurde dem Verhältnis Kalium : Natrium nach auf die normale — in Tabelle I angegebene — Natriummenge (Mittelwert 9,7 mg) umgerechnet (a'). Aus Tabelle I wurde an Stelle von a' der Korrektionswert (Δ) durch Interpolation festgestellt; $a + \Delta$ = korrigierter Kaliumwert.

Das Verfahren ist ohne Anwendung eigentlicher mikroanalytischer Hilfsmittel ausführbar, erfordert jedoch genaue Einhaltung der angegebenen Vorschriften.

Summary (*L*).

The authors describe a procedure of determination of potassium and sodium in blood serum. According to a previous work, potassium and sodium are separated as iodides using a mixture of isobutylalcohol and diethylether and are titrated according to *L. W. Winkler's* method. Iodides are oxydised to iodate by chlorine water. After addition of an excess of potassium iodide, the excess of iodine is titrated by thiosulfate.

Corrections for either of the two elements should interfer according to the proportion of potassium to sodium. The importance of these corrections is fixed in the present work. Results of a series of determinations of potassium and sodium in blood serum are reported.

This described procedure allows, with regard to potassium $\pm 3\%$, with regard to sodium less than $\pm 1\%$, deviations from the mean values. Although this method implicates no microanalytical execution, one should keep strictly to the conditions described in this work.

Résumé (*W*).

On cite un mode opératoire pour identifier les quantités de potassium et de sodium contenues dans le sérum du sang. Le procédé consiste (suite d'un travail précédent), à séparer le potassium et le sodium sous forme d'iodures avec un mélange d'alcool isobutylique et d'éther diéthylique; les iodures sont ensuite dosés par la méthode volumétrique de *L. W. Winkler*. On oxyde alors l'iodure en iodate au moyen d'eau de chlore. Après avoir additionné l'excès d'iodure de potassium, on titre l'iode séparé avec le thiosulfate de sodium. Suivant le rapport existant entre le potassium et le sodium, il est nécessaire d'apporter certaines corrections qui sont relevées dans le dit travail. On mentionne aussi les résultats d'une série d'essais avec le sérum du sang pour l'identification du potassium et du sodium. La façon de procéder décrite doit admettre les écarts à une valeur moyenne, de $\pm 3\%$ pour le potassium, et moins de $\pm 1\%$ pour le sodium.

Le procédé peut être exécuté sans l'aide de moyens microanalytiques proprement dits; il exige cependant l'observation exacte des données fournies.

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Universität Lettlands, Riga. Vorstand: Prof. Dr. *G. Wanags.*

Eine vereinfachte Methode der Mikro-C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen.

I. Mitteilung. Die Verbrennung von C-, H- und O-haltigen Verbindungen.

Von

Anna Dombrowski.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. August 1939.)

Wie bekannt ist eine ganze Reihe von Arbeiten erschienen, welche die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in kleinsten Mengen organischer Verbindungen auf mikroanalytischem Wege behandeln. Indessen ist dieses Arbeitsgebiet noch in Entwicklung begriffen und es werden von Zeit zu Zeit Ergänzungen, Verbesserungen und Abänderungen veröffentlicht. Insbesondere begegnet man bei der Bestimmung der N-haltigen Substanzen Schwierigkeiten.

Der größte Teil der Autoren hat die Versuche mit wenigen Abänderungen bzw. Verbesserungen nach der klassischen Methode von *F. Pregl*[1] ausgeführt. Einige aber schlagen wesentliche Abweichungen vom *Pregl*schen Verfahren vor, wie z. B. *A. Friedrich*,[2] *J. Lindner*[3] und andere.

Über solche Arbeiten, die, auf der ursprünglichen *Pregl*schen Apparatur und Arbeitstechnik fußend, keine grundsätzlichen Änderungen bedeuten, wie auch über diejenigen Verbesserungen, die prinzipielle Änderungen der *Pregl*schen Apparatur oder Arbeitstechnik aufzuweisen haben, hat *H. Sternberg*[4] zusammenfassend berichtet.

In der vorliegenden Arbeit möchte ich über eine vereinfachte Mikroanalysenmethode für organische Verbindungen berichten, die nur teilweise

[1] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935.

[2] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Leipzig und Wien 1933.

[3] *J. Lindner*, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Berlin 1935.

[4] *H. Sternberg*, Mikrochem. **24**, 65 (1938).

der *Pregl*schen Methode entspricht, in der Ausführung keine allzu großen Schwierigkeiten bietet und zuverlässige Resultate liefert. Als eine wesentliche Neuerung bei dieser Verbrennungsmethode ist folgendes anzusehen:

1. Die Absorptionsröhrchen, die eine verkürzte *Pregl*sche Form bekommen haben, werden zur Wägung in senkrechter Lage auf die Waage gebracht.

2. Das Verbrennen der Substanz im Verbrennungsrohr, welches als einzige die Oxydation vermittelnde Füllung nur ein 35 mm langes Kupferdrahtnetzröllchen besitzt, vollzieht sich hauptsächlich auf Kosten des Sauerstoffstromes, wodurch die mühevolle Reinigung der Oxydationsmittel wegfällt.

3. Bei dem Verbrennen N-haltiger Verbindungen werden die entwickelten Stickoxyde von Amino-azobenzol, welches in einem U-Röhrchen zwischen die Absorptionsapparate geschaltet ist, aufgenommen. Dadurch wird die Bleisuperoxydfüllung entbehrlich und die Ausführung der Verbrennung vereinfacht.

Die beschriebenen Arbeitsweisen können in zwei Gruppen eingeteilt werden.

Die I. Mitteilung hat die Analyse organischer Verbindungen, welche nur aus C, H und O aufgebaut sind, zum Gegenstand, während die II. Mitteilung die Verbrennung N-haltiger, wie auch S- und halogenhaltiger Substanzen behandeln wird.

1. Die Waage und das Wägen.

Die Wägung der Substanz und der Absorptionsapparate bei mikrochemischen Arbeiten wird auf einer mikroanalytischen Waage vorgenommen. Welche besonderen Ansprüche das Wägen bezüglich Zimmerlage, Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt der Luft usw. erfordert, ist von vielen Autoren, wie *F. Pregl*, *M. Boetius*, *A. Friedrich*, *J. Lindner* u. a., in sorgfältigster Weise geschildert worden. Außerordentliche Sorgfalt muß auf die Wahl des Waagzimmers verwendet werden. Es wird verlangt, daß es nicht nach Süden gelegen sein darf, da kein Sonnenstrahl die Waage treffen soll. Um exakte Ergebnisse zu ermöglichen, darf die Temperatur des Raumes nur innerhalb 1° schwanken.

Aber trotz aller dieser Forderungen sind doch viele Laboratorien genötigt, in ein und demselben Raume die Verbrennungen auszuführen und die Wägungen vorzunehmen. Um bei solchen Verhältnissen dennoch günstig arbeiten zu können, empfiehlt es sich, die betreffenden Geräte nicht in nächster Nähe von einander aufzustellen, sondern in einiger Entfernung, gegebenenfalls auf gegenüberliegenden Seiten des Zimmers. Bis die warmen Luftströme des Verbrennungsofens die Waage erreichen, haben sie sich schon soweit abgekühlt und verteilt, daß Wägungen, die innerhalb eines Zeitraumes von 1 bis $1^1/_2$ Stunden vorgenommen werden, keine größeren Schwankungen geben, als der zulässigen Fehlergrenze, d. h. $\pm$ 0,3%, entspricht.

Über die Grundlagen der Mikrowägetechnik erwähnt *H. Sternberg*,[1] daß vor

[1] *H. Sternberg*, Mikrochem. **22**, 187 (1937).

allem die folgenden vier Faktoren die Wägung beeinflussen können: Nullpunktsänderung der Waage, Feuchtigkeitsgehalt der Luft, elektrostatische Aufladung und Auftrieb. Als ein einfaches Mittel, allen diesen Fehlerquellen und damit verbundenen Unsicherheiten vorzubeugen, empfiehlt *H. Sternberg*, die von *A. Friedrich*[1] eingeführte Kontrollwägung vorzunehmen. Diese besteht darin, daß ein drittes Absorptionsröhrchen an das System angeschlossen wird, das zur Hälfte mit Natronasbest, zur Hälfte mit Anhydrone gefüllt ist und genau so behandelt und gewogen wird wie die beiden ersten Röhrchen. Die Gewichtsdifferenz wird als Korrektur für beide Absorptionsröhrchen in Rechnung gesetzt.

Meiner Erfahrung nach ist jedoch eine Korrektur dieser Art nicht in allen Fällen anwendbar, da das Wasser- und das Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen bezüglich ihrer Gewichtsänderungen (ohne Berücksichtigung der Absorption) Einflüssen unterliegen, die kaum in allen Fällen für beide Röhrchen gleichsinnig und gleich groß sein dürften. Am zweckmäßigsten scheint es mir, einen vollkommenen Gewichtsausgleich der Röhrchen herbeizuführen. Man kann sich beispielsweise, wenn man durch ein beliebiges leeres Röhrchen Luft durchsaugt, überzeugen, daß sein erstmaliges Gewicht nur allmählich wieder erreicht wird. So kann es auch nicht sonderbar erscheinen, daß die festgefüllten Röhrchen — in denen sich außerdem chemische Veränderungen vollziehen — so langsam ihr endgültiges Gewicht erreichen und daher mindestens 15 bis 20 Minuten zum Gewichtsausgleich benötigen.

In den nachfolgenden Zeilen möchte ich in Kürze mitteilen, welche Abänderung an der Waage selbst vorgenommen wurde, um ein sicheres Arbeiten zu erzielen.

Ich glaube, daß es vielen Analytikern beim Auflegen der Absorptionsröhrchen auf die Mikrowaage schwer fällt, die Röhrchen in eine günstige Stellung zu bringen und dabei die Waagschale möglichst im Zentrum zu belasten; denn jedesmal hat das Absorptionsröhrchen beim Gewichtszuwachs seinen Schwerpunkt in horizontaler Lage geändert, was sich deutlich beim Wägen während mehrerer Bestimmungen bemerkbar macht. Um diesen Unannehmlichkeiten vorzubeugen, habe ich an meiner Waage folgende Abänderung angebracht:

Da ich bei meinen C-H-Bestimmungen mit verkürzten Absorptionsröhrchen arbeite — wie an anderer Stelle (S. 131) beschrieben ist —, war es möglich, auch an der Waage entsprechende Veränderungen vorzunehmen. Es wurde nämlich in der Mitte der linken Waagschale ein kleiner metallischer Dorn angebracht, auf den das eine Ende des Absorptionsröhrchens aufgesetzt wird, während das andere Ende an den nach oben geschobenen Röhrchenhalter gestützt bleibt. Auf diese Weise kommt das Röhrchen in senkrechter Lage auf die Waage und es stört beim Auflegen ein Zuwachs des Gewichtes nicht. Zum Ausgleich der Waagschalen wird ein dem Gewicht des Dornes entsprechendes Metallstück an die rechte Schale von unten angelötet.

Für die Wägung von Schiffchen werden passende Taren aus dickem

[1] *A. Friedrich*, Mikrochem. **19**, 23 (1935).

Aluminiumdraht angefertigt. Als Tara für die Absorptionsapparate verwendet man Glaskölbchen, deren Hals in der Mitte ein wenig verengt ist, damit sie nicht aus der Pinzette gleiten können. Zu ihrer Füllung benutze ich Glasperlen, um ein ähnliches spezifisches Gewicht wie bei den Röhrchen zu erzielen.

Vor Beginn der Wägungen öffnet man zum Zweck des Luftausgleiches auf eine halbe Stunde die Vorder- und Seitentüren des Waagengehäuses.

Zum Abwägen von Flüssigkeiten kann das verbreitete Verfahren nach *F. Pregl*[1] angewendet werden, wonach man aus alten, gereinigten Reagensgläsern entsprechende Kapillaren herstellt. Nach deren Wägung treibt man durch Erwärmen die Luft aus und senkt die Spitze in die Flüssigkeit, die darin allmählich aufsteigt; durch kurze Schläge befördert man sie weiter. Die feine Spitze wird zugeschmolzen und die gefüllte Kapillare nach Abkühlung wiederum gewogen. Die Differenz beider Wägungen ergibt das Gewicht der Flüssigkeit. Kurz vor der Verbrennung wird die Kapillare in das *Friedrich*sche[2] Röhrchen gebracht und die Spitze durch Andrücken darin abgebrochen.

Schwerverbrennliche Substanzen werden vor der Einführung in das Verbrennungsrohr im Platinschiffchen mit ausgeglühtem Kupferoxyd überschichtet.

2. Der Sauerstoff, die Luft, die Druckregler und die Gasreinigungsröhrchen.

Den zur Verbrennung der Substanz nötigen Sauerstoff entnehme ich einer Stahlbombe. Obwohl er annähernd rein ist, wird er zur Sicherheit durch ein auf 20 cm Länge mit Kupferoxyddraht gefülltes Kaliglasrohr, das auf Rotglut erhitzt ist, durchgeleitet. Er passiert dann Kaliumhydroxydlösung und wird in einer großen Flasche aufgefangen.

Die Luft zur Nachspülung der Verbrennungsapparatur füllt man am offenen Fenster in eine kleinere Flasche. Selbstverständlich ist, daß jeder Analytiker die Größe der Sammelflaschen nach seinem Bedarf wählt, doch wird eine Flasche für die Luft in der Regel nicht mehr als etwa 3 l fassen.

Mit Hilfe von hochgestellten, mit destilliertem Wasser gefüllten Flaschen werden der Sauerstoff und die Luft in die Apparatur gedrückt.

Ferner bediene ich mich zur Regulierung des Druckes für den Luft- und Sauerstoffstrom der bekannten Druckregler nach *F. Pregl*,[3] die auf einem Brett montiert sind und aus zwei Glockengasometern bestehen, die zur halben Höhe mit Wasser, dem 10% Kaliumhydroxyd zugesetzt werden, gefüllt sind.

Nachdem den Gasströmen durch die vorgelegten Präzisionsquetschhähne die notwendige Geschwindigkeit gegeben worden ist, passieren sie den Dreiweghahn. Diesem folgt zur Absorption des Kohlendioxydes und des Wassers aus der Luft und dem Sauerstoff das Hauptreinigungsröhrchen (Abb. 1). Es besteht aus einer U-förmigen Glasröhre mit einem 120 mm langen und 10 mm weiten Schenkel, der sich noch vor der Biegung zu

[1] *F. Pregl-H. Roth*, a. a. O., S. 61.
[2] *A. Friedrich*, Angew. Chem. **45**, 476 (1932).
[3] *F. Pregl-H. Roth*, a. a. O., S. 23.

einem nur 4 mm weiten Rohr verengt, das auch den zweiten Schenkel bildet. Es wird zu zwei Dritteln mit Bariumoxyd und zu einem Drittel mit Natronasbest gefüllt. Der weitere Schenkel wird mit einem hohlen, eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen. Daran schließen der Blasenzähler und ein U-Röhrchen. Die beiden letzteren Apparate sind aneinander geschmolzen. In den Blasenzähler bringt man so viel Schwefelsäure, daß die Spitze des Innenröhrchens die Oberfläche berührt. Der dem Verbrennungsrohr zugekehrte Schenkel des U-Röhrchens ist zugeschmolzen, das andere wird durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen. In dieses Röhrchen wird zuerst ein Bäuschchen gereinigten und ausgeglühten Asbests eingeführt, darauf wird es zu zwei Drittel mit Phosphorpentoxyd und bis zum Stopfen mit Natronasbest gefüllt. An dem seitlichen Ansatzröhrchen, das zum Verbrennungsrohr führt, ist ein Glashahn angebracht. Dieser Hahn erweist sich zum Verschließen des Gasreinigungssystems von Nutzen, sowohl beim Lösen vom Verbrennungsrohr als auch beim Nichtgebrauch der Verbrennungsvorrichtung. Da das Röhrchen mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist, hat man auch die Möglichkeit, an der Veränderung der Füllung zu beurteilen, ob nicht Feuchtigkeit mit den Gasströmen in das Verbrennungsrohr gebracht wird. Diese Anordnung ist wohl eine Wiederholung des ersten Gasreinigungsröhrchens, dafür hat man jedoch die Sicherheit, daß aus dieser Quelle keine Fehler entstehen können. Die Lebensdauer dieses Röhrchens ist außerordentlich lange.

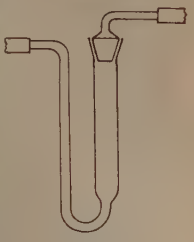


Abb. 1.

3. Das Verbrennungsrohr, seine Herstellung und Füllung und der elektrische Ofen.

Das aus Supremax- oder Duranglas hergestellte Verbrennungsrohr (Abb. 2) hat eine Länge von 45 cm und einen äußeren Durchmesser von 13 mm. Das eine Ende des Rohres wird konusartig ausgezogen und ein 16 mm langer und etwa 1,5 bis 1,8 mm weiter Schliff aus dem gleichen Glas angebracht, der zur Verbindung mit den Absorptionsröhrchen dient. Ungefähr 50 mm vor dem Schnabelansatz verjüngt man das Verbrennungsrohr auf etwa 7 bis 8 mm. An dieser Stelle wird eine Scheibe aus doppeltem, feinem Kupferdrahtnetz eingedrückt und darauf aus Asbestbäuschchen ein Bremspfropf gebildet. An das andere Ende des Rohres wird zur Einführung des Luft- und Sauerstoffstromes in bekannter Weise ein seitliches Röhrchen angesetzt. Das Verbrennungsrohr selbst wird mit einem Glasstöpsel, der mit einem Gummischlauch überzogen ist, verschlossen.

Abb. 2. Das Verbrennungsrohr ist in der Längsrichtung verkürzt dargestellt.

In den konusartigen Teil des Rohres führt man einen 1 bis 1,2 mm dicken Nickeldraht vom Schliff bis zum Bremspfropfen ein. Er wird von den heißen Wänden des Rohres erwärmt und läßt somit das entstandene Wasser nicht kondensieren, sondern befördert die Dämpfe sofort in das Absorptionsrohr weiter. Ein konisches, kantenloses Rohr ist sehr zuverlässig, da das Nichtzurückhalten von Wasser oder Kohlendioxyd schon durch die durchströmenden Gase gesichert ist, was sich auch im jahrelangen Gebrauch erwiesen hat.

Als oxydierend wirkende Füllung des Rohres dient in diesem System nur ein 3,5 bis 4 cm langes, aus feinem Kupferdrahtnetz fest zusammengedrehtes Röllchen. Es muß so dick sein, daß es die Rohrweite ausfüllt und an einer bestimmten Stelle seinen Platz einnehmen kann.

Die Erwärmung des Verbrennungsrohres geschieht in einem zylindrischen elektrischen Ofen von 13 bis 15 cm Länge. Solche Öfen lassen sich leicht von jedem Laboratoriumsmechaniker herstellen, bzw. man bezieht sie von elektrischen Installationsanstalten. Das Prinzip ist folgendes: Der Ofen besteht aus einem Eisenrohr, in dessen Lumen sich das Verbrennungsrohr leicht bewegen läßt. Das Rohr wird erst mit Asbestpapier, dann mit Chrom-Nickeldraht und nochmals mit Asbestpapier umwickelt, darnach in einen Zinkblechmantel geschoben und dieser mit Isoliermaterial ausgefüllt. Man verbindet den Ofen mit dem elektrischen Stromnetz und reguliert seine Temperatur mit Hilfe eines Rheostaten.

Das Verbrennungsrohr wird in den elektrischen Ofen derart eingelegt, daß von dem Schnabelende ungefähr 5 cm herausragen. Um das Verbrennungsrohr vor einer direkten Berührung mit dem eisernen Ofenrohr zu schützen, wird letzteres vorher unten mit einem 10 mm breiten Asbeststreifen ausgelegt. Wenn sich das Verbrennungsrohr in dem Ofen befindet, wird das Kupferdrahtnetzröllchen ins Rohr eingeführt, jedoch nicht weiter als bis knapp innerhalb des Ofens. Um korrekte Wasserstoff- und Kohlenstoffwerte zu erhalten, ist die Stellung des Röllchens von großer Bedeutung und man hat bei der Beschickung des Verbrennungsrohres ganz besonders darauf zu achten, daß das Röllchen seinen Platz nicht in der Mitte des Ofens erhält, sondern am besten so, daß man sein Ende noch von außen sehen kann. Der Grund für diese Forderung liegt darin, daß beim Erhitzen des Rohres bis zur Rotglut das Glas allmählich seine „glasige" Konsistenz verliert und spröde und pulverig wird. Wenn das Röllchen sich immer in der Mitte des Ofens, wo die Temperatur am höchsten ist, befunden hat, bemerkt man nach einer Reihe von Verbrennungen, daß es eine graue, verwaschene Farbe annimmt und die Analysenergebnisse zu niedrig ausfallen. Bringt man es dagegen an die oben angegebene Stelle, wird es während der Lebensdauer des Verbrennungsrohres gute Dienste leisten. Sollte trotzdem manchmal ein Versagen vorkommen, so genügt es, ein

kleines Bäuschchen aus Kupferdrahtnetz nachzufüllen, wodurch der Fehler, soweit er aus dieser Quelle herrührt, beseitigt ist.

4. Die Absorptionsröhrchen, ihre Füllung und Reinigung.

Obwohl heutzutage zur Absorption von Wasser und Kohlensäure mehrere verbesserte und neugeschaffene Formen der Absorptionsapparate zur Verfügung stehen, habe ich mich trotzdem der Einfachheit halber bei deren Auswahl an die altbewährte *Pregl*sche Form gehalten, nur mit dem Unterschiede, daß diese verkürzt wurde. Letzteres geschah erstens aus dem gleichen Grunde wie bei *Boetius*, da nämlich bei der Anwendung scharf absorbierender Mittel, wie z. B. von wasserfreiem Magnesiumperchlorat (Anhydrone) für Wasser und Natronasbest (Ascarite) für Kohlendioxyd, die Kapazität der Röhrchen weitaus größer ist. Zweitens war infolge der veränderten Stellung auf der Waage eine entsprechende Verkürzung nötig.

Wegen dieser eben geschilderten Ursachen wurde den Absorptionsröhrchen eine Länge von etwa 125 mm gegeben. Das Absorptionsröhrchen für Wasser[1] hat einen äußeren Durchmesser von 7,7 mm und einen Füllungsraum von 47 mm Länge. An einem Ende wird eine Vorkammer von 10 bis 12 mm Länge angefügt; daran schließt unmittelbar ein Ansatzröhrchen von 3,5 bis 3,8 mm äußerem Durchmesser mit zwei Verjüngungen von je 0,3 mm Weite und 0,6 mm Länge an; es setzt sich in einem Schliff (zwecks Verbindung mit dem Verbrennungsrohr) fort. Am anderen Ende wird ein hohler, durchbohrter Stopfen eingeschliffen, der ein Ansatzröhrchen gleicher Art, jedoch ohne Schliff, trägt.

Das Absorptionsröhrchen für Kohlendioxyd weist einen äußeren Durchmesser von 9 mm und einen Füllungsraum von 53 mm Länge auf. Die Vorkammer und die Ansatzröhrchen haben die gleichen Dimensionen wie bei dem vorhin beschriebenen Röhrchen.

In letzter Zeit benutzte ich zur Absorption von Wasser auch Röhrchen ohne die erste Vorkammer, was auf die Wasserwerte keinen schlechten Einfluß ausübt, sondern im Gegenteil ein einfacheres Arbeiten gestattet, da das Übertreiben des Wassers fortfällt.

Es hat sich bei der Füllung der Absorptionsröhrchen erwiesen, daß aus praktischen Gründen Asbest der Watte vorzuziehen ist; deshalb wird bei der Beschickung des Wasser-Absorptionsröhrchens zuerst eine etwa 5 mm lange Schicht von gereinigtem Asbest auf den Boden eingeführt; darauf kommt wasserfreies Magnesiumperchlorat bis etwa 15 mm unter den Schliff, sodann eine 10 mm lange Schichte von Magnesiumperchlorat, das sich schon eine Zeitlang im Absorptionsröhrchen befunden hat und Wasser nicht mehr so scharf zu absorbieren vermag (auch wasserfreies Magnesiumsulfat eignet sich dazu). Den Abschluß bildet wieder ein Asbest-

[1] Vgl. *F. Pregl-H. Roth*, a. a. O., S. 34, Abb. 12.

bäuschchen. Ein derartig gefülltes Röhrchen reicht für ungefähr 60 Analysen aus. Da aber das Füllungsmaterial verhältnismäßig billig ist und außerdem bei der Wasserabsorption sein Volumen verringert, wird es schon vor der völligen Erschöpfung rechtzeitig erneuert.

Zur Füllung des Absorptionsröhrchens für Kohlendioxyd verwendet man ebenfalls zuerst ein Bäuschchen Asbest, darauf bringt man Natronasbest bis etwa 15 mm unter den Stöpsel, sodann etwas Asbest, ein wenig Magnesiumperchlorat und wieder Asbest. Dieses Röhrchen kann nur für 8 bis 10 Analysen dienen, doch ist seine Beschickung so einfach, daß es ratsam erscheint, sich gelegentlich des Füllens gleich mehrere Röhrchen vorzubereiten.

Das Befestigen der Verschlüsse aller Absorptionsröhrchen erfolgt in der bekannten Weise, nämlich durch leichtes Anwärmen der Schliffe und Verkitten mit *Krönig*schem Glaskitt, den man sich durch Zusammenschmelzen von einem Teil weißem Wachs mit vier Teilen Kolophonium herstellt. Von dieser Masse bringt man einen ganz dünnen Überzug auf die Schliffe und entfernt den austretenden Überschuß zuerst mechanisch, hierauf mit einem mit Benzol oder Alkohol befeuchteten Läppchen.

Das Wasser-Absorptionsröhrchen wird in der künftigen Stromrichtung am Kohlendioxyd-Entwicklungsapparat mit reinem Kohlendioxyd gefüllt und bleibt etwa 10 Minuten unter Druck liegen, worauf man es mit gereinigter Luft durchspült.

Nach dieser Manipulation ist die Beschickung der Absorptionsapparate beendet, worauf man sie zuerst mit einem wasserfeuchten, dann mit einem alkoholfeuchten Läppchen abreibt und nachher mit einem trockenen rehledernen Läppchen unter Drehen abwischt. Hierauf stellt man sie zur Abkühlung 5 Minuten neben die Waage auf ein Gestell (oder in einen großen leeren Exiccator auf den Arbeitstisch) und darnach wenigstens 10 Minuten lang in die Waage. Ein späteres Wägen verursacht keine unerwünschten Störungen, so daß die Absorptionsröhrchen auch noch nach einer Stunde dasselbe Gewicht aufweisen. Nach dem Wägen werden die Röhrchen durch imprägnierte Schlauchstücke verbunden.

5. Das Einwägen der Substanz, die Wägung der Absorptionsröhrchen und die Verbrennungstechnik.

Nun wird zunächst der elektrische Ofen angeheizt und der Luftstrom zur Durchlüftung des Systems eingeschaltet. Das Verbrennungsrohr wird mit einer 8 cm langen Eisennetzhülse umgeben und mit einem Bunsenbrenner gründlich bis zu der Stelle, wo der Ofen beginnt, ausgeglüht; darnach werden die Absorptionsapparate und die *Mariotte*sche Flasche angeschlossen und ungefähr 15 Minuten heiße Luft durchgeleitet.

Da die Röhrchen schon vorher gereinigt worden sind, werden sie stets beim Anbringen oder Abnehmen vom Verbrennungsrohr mit Hilfe eines

Läppchens angefaßt. Man braucht dann bloß die Ansatzröhrchen von außen und von innen abzuwischen, während der starke Teil der Absorptionsgefäße durch Abreiben nicht neuerlich aufgeladen wird.

Das Durchsaugen heißer Luft durch die Absorptionsröhrchen ist jeden Tag zu Beginn einer Verbrennungsserie unbedingt erforderlich.

Nach erfolgtem Abschalten der Röhrchen kann der Luftstrom mittels des Dreiweghahnes durch den Sauerstoffstrom ersetzt werden.

Während der Abkühlung der Absorptionsgefäße nimmt man die Einwaage der Substanz in einem Mikroplatinschiffchen vor, das vorher in Salpetersäure (1 : 1) ausgekocht, in der oxydierenden Flamme ausgeglüht und zum Auskühlen in eine Exiccatordose auf einen Kupferblock gebracht worden ist.

Da das hier beschriebene Verbrennungsverfahren auch bei der Verbrennung größerer Einwaagen keine schlechten Ergebnisse aufweist (abgesehen davon, daß schon ganz kleine Substanzmengen befriedigende Resultate geben), ist je nach dem Kohlenstoffgehalt im allgemeinen eine Einwaage von 5 bis 6 mg als zweckmäßig zu betrachten, denn wenn kein Substanzmangel vorliegt, ist allzu große Sparsamkeit an Substanz nicht am Platze, da die erwähnten größeren Einwaagen die Ergebnisse zuverlässiger gestalten. Das samt der Substanz gewogene Platinschiffchen bleibt solange in der Exsiccatordose auf dem Kupferblock, bis die Absorptionsapparate gewogen sind.

Hat man nun alle diese Vorbereitungen aufs Sorgfältigste erledigt, überzeugt man sich, ob das Verbrennungsrohr bis zur Rotglut erhitzt ist. Darnach wird auch am Sauerstoff-Druckregler kontrolliert, ob der Präzisionsquetschhahn soweit gedrosselt ist, daß die benötigte Druckdifferenz beständig erhalten bleibt.

Falls die Apparatur in Ordnung befunden worden ist, wird das Verbrennungsrohr geöffnet. Als eine Neuerung ist zu betrachten, daß das Schiffchen zuerst in ein offenes Röhrchen aus Hartglas gebracht wird, das eine Weite von etwa 7 mm besitzt, sodaß das Schiffchen leicht hineinpaßt, während die Länge 80 mm beträgt. Das Röhrchen wird sodann mit dem Schiffchen in das Verbrennungsrohr bis auf eine Entfernung von ungefähr 20 mm vom Ofen eingeführt. Das Röhrchen bleibt dauernd im Verbrennungsrohr und wird nur beim Ein- und Ausführen des Schiffchens nach Bedarf hin und hergeschoben. In diesem Röhrchen kann die Substanz mit dem Bunsenbrenner verflüssigt, verdampft und teilweise verbrannt werden. Auf diese Art wird das Zurückschlagen der Dämpfe verhindert und die teilweise zersetzte Substanz tritt in das breite Verbrennungsrohr.

Nach dem Schließen des Verbrennungsrohres werden die Absorptionsröhrchen angeschlossen und über ein Chlorcalciumröhrchen mit der *Mariotte*schen Flasche verbunden, deren Hebel man so tief nach unten

neigt, daß etwa 5 bis 6 ccm Wasser in der Minute abfließen können. Mit mittelgroßer Flamme eines Bunsenbrenners wird das Rohr in der Nähe der Substanz erhitzt. Das Verdampfen der Substanz wird sehr langsam durchgeführt. Schon das Heißwerden der Eisendrahthülse fördert das Vergasen ohne plötzliches Aufflammen. Es ist selbstverständlich nötig, darauf zu achten, daß während der Verbrennung die Verbrennungsdämpfe nicht zurückschlagen[1] (Blasenzähler!). Die Verbrennung der Substanz dauert etwa 10 bis 15 Minuten.

Bei der Verbrennung flüssiger und leicht sublimierender oder zurückdiffundierender Substanzen ist es ratsam, als Innenrohr ein einseitig geschlossenes Röhrchen anzuwenden, wie dies *A. Friedrich*[2] empfiehlt. Man bringt zuerst ein kleines Kupfernetzbäuschchen in die Spitze und schiebt hierauf das Platinschiffchen mit der Substanz in das Rohr ein. Etwa 80 mm vor dem Ofen erhält es seinen Platz im Verbrennungsrohr. Mittels eines Bunsenbrenners wird die Substanz in entgegengesetzter Richtung zum Gasstrom erhitzt, wobei sie teilweise verkohlt. Darnach werden in der üblichen Weise die letzten Spuren verflüchtigt.

Um das Kondensieren des Wassers in den Kapillaren des Wasser-Absorptionsröhrchens zu verhüten, fertigt man aus einer Zinkblechblende eine auf das Ansatzröhrchen passende Kappe an, deren eines Ende man in den Ofen über das Verbrennungsrohr steckt, wobei das Metall die Wärme an die gewünschte Stelle leitet. Nach erfolgter Verbrennung der Substanz wird statt des Sauerstoffes der Luftstrom eingeschaltet und aus der *Mariotte*schen Flasche eine Wassermenge von 100 ccm in einen Meßzylinder abtropfen gelassen.

Darauf werden die Absorptionsapparate abgeschaltet, die Ansatzröhrchen, falls nötig, mit einem mit Alkohol befeuchteten Lappen und hierauf mit einem Rehlederläppchen abgewischt, innen mit einem Bäuschchen von auf rauhen Draht gewickelter Watte gereinigt und auf ein Gestell zur Waage gestellt.

Nach Abkühlung (etwa 5 Minuten) werden sie in das Waagengehäuse gebracht und frühestens nach 10 Minuten gewogen, und zwar zuerst das Wasser-, hierauf das Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen.

Während die Röhrchen auskühlen, kann die Substanz für die nächste Bestimmung eingewogen werden. Will man keine Zeit verlieren, ist es ratsam, zwei Garnituren Absorptionsröhrchen zur Hand zu haben; so kann während des Durchsaugens der Luft die zweite Einwaage der Substanz und das Wägen der bei der vorhergehenden Verbrennung verwendeten Röhrchen vorgenommen werden.

[1] Da sich die Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffes vollzieht, muß oftmals der Quetschhahn gelockert werden.

[2] S. Fußnote 2, S. 128.

6. Beleganalysen.

Substanz	Gefunden %		Berechnet %		Differenz %	
	H	C	H	C	H	C
Benzil	5,02	80,17	4,80	79,97	+ 0,22	+ 0,20
	4,76	79,97			— 0,04	0,00
Benzoësäure	5,18	68,81	5,00	68,85	+ 0,18	— 0,04
	5,03	69,15			+ 0,03	+ 0,30
Bernsteinsäure-anhydrid	4,12	48,03	4,00	48,00	+ 0,12	+ 0,03
	4,29	47,90			+ 0,29	— 0,10

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Mikrobestimmung in organischen Substanzen beschrieben, die in verschiedenen Details von dem *Pregl*schen Verfahren abweicht. Die hauptsächlichsten Abänderungen sind die folgenden: Erstens dient als einzige die Oxydation vermittelnde Füllung ein Kupferdrahtnetzröllchen und die Verbrennung vollzieht sich im wesentlichen unter der Einwirkung des Sauerstoffstromes; zweitens werden die Absorptionsröhrchen, die die gleiche Form wie bei *Pregl* aufweisen, jedoch etwas verkürzt sind, in senkrechter Stellung auf der Waagschale fixiert, wodurch es gelingt, sie rasch in eine für die Wägung günstige Lage zu bringen.

Nach dem angegebenen Verfahren wurden bei den Verbrennungen einzelner Testsubstanzen gute Werte erhalten.

Summary (*L*).

A method of microdetermination of carbon and hydrogen in organic substances is described, which differs in several details from the *Pregl* procedure. The main points which have been altered are the following: Firstly, the combustion tube filling consists in a simple coppergauze roll, the combustion of the substance being achieved mostly by the action of the oxygen current; secondly, the absorption tubes are maintained in the same form as that proposed by *Pregl*, only shorter, so as to be able to fix them vertically on the balance pan and rapidly realise a suitable position for the weighing.

A few test substances were burnt according this procedure with satisfactory results.

Résumé (*L*).

L'auteur décrit une méthode de microdosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques, qui diffère de la technique de *Pregl* en plusieurs points de détail.

Les modifications principales sont les suivantes: D'abord le remplissage du tube analytique consiste uniquement en un rouleau de cuivre et la combustion s'achève principalement par l'action d'un courant d'oxygène; ensuite, les tubes absorbeurs qui conservent la forme préconisée par *Pregl* sont toutefois raccourcis et suspendus en position verticale à la balance, ce qui permet d'atteindre rapidement une position favorable à l'exécution de la pesée. On a obtenu en adoptant cette technique de bons résultats d'analyse avec quelques substances de référence.

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Universität Lettlands, Riga. Vorstand: Prof. Dr. *G. Wanags.*

Eine vereinfachte Methode der Mikro-C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen.

II. Mitteilung.

Von

Anna Dombrowski.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 4. Januar 1940.)

1. Die Verbrennung von stickstoffhaltigen Verbindungen unter Benutzung eines neuen Bindemittels.

Es wurde in der I. Mitteilung[1] erwähnt, daß das darin beschriebene Verfahren ausschließlich für organische Verbindungen gilt, die bloß aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut sind. In der vorliegenden Mitteilung wird vor allem die Verbrennungsmethode derjenigen organischen Verbindungen behandelt, die auch Stickstoff enthalten, schließlich auch das Verfahren für halogen- und schwefelhaltige Substanzen.

Die einwandfreie Isolierung des Stickstoffes bei der Verbrennung organischer Substanzen gehört zu den mühevollsten und wenigst zuverlässigen Aufgaben. Schon *F. Pregl*, *A. Friedrich*, *J. Lindner* u. a. haben dieser Frage unsäglich viel Mühe und Zeit gewidmet. Es wurden Methoden ausgearbeitet, welche die Absorption der Stickoxyde durch Bleisuperoxyd im Sauerstoffstrom gestatten; das Bleisuperoxyd wird dabei mittels einer Heizgranate auf annähernd konstante Temperatur von 190 bis 200° erhitzt.

Es ist jedoch bekannt, daß das Bleisuperoxyd infolge seines starken Absorptionsvermögens und seiner hygroskopischen Eigenschaften Veranlassung zu schweren Störungen geben kann.

Ferner wurde, um den durch das Bleisuperoxyd hervorgerufenen Fehlern auszuweichen, von *J. Lindner*[2] und zu gleicher Zeit von *J. B. Niederl* und *B. Whitman*[3] ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem das Blei-

[1] S. die vorhergehende Arbeit (S. 125).

[2] *J. Lindner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1696 (1932).

[3] *J. B. Niederl* und *B. Whitman*, Mikrochem. **11**, 274 (1932).

superoxyd durch metallisches Kupfer ersetzt und die Verbrennung im Stickstoffstrom ausgeführt wird. Dabei wird die Oxydation des Wasser- und Kohlenstoffes nur der Rohrfüllung überlassen. Nach vier bis fünf Bestimmungen muß das metallische Kupfer wieder erneuert werden.

Nach Durchführung zahlreicher Versuche, die sich anfangs auf anorganische, später auf organische Verbindungen erstreckten, gelang es mir, ein Mittel zu finden, das die Stickoxyde bei der Verbrennung vollständig bindet, ohne daß die Apparatur dadurch zu kompliziert wird.

Wie aus der Literatur bekannt, begegnet man bei den Azofarbstoffen unter den Oxy- und Amino-azoverbindungen einer Reihe von Derivaten, die mehr oder weniger intensiv mit den anorganischen und organischen Säurehalogeniden Molekularverbindungen zu bilden imstande sind, indem eine Affinitätsabsättigung zwischen den Halogenatomen und der OH-Gruppe wie auch NH_2-Gruppe erfolgt. Dazu gehören beispielsweise p-Oxy-azobenzol-acetylchlorid, p-Amino-azobenzol-hydrochlorid usw. In ähnlicher Weise werden die Sauerstoffsäuren des Stickstoffes gebunden.

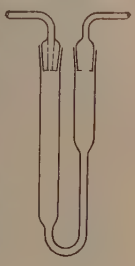


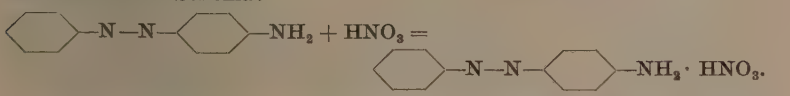
Abb. 1.

Zu den einfachsten und leichtest zugänglichen Verbindungen der Azofarbstoffe zählen p-Azophenol, p-Oxy-azobenzol und p-Amino-azobenzol.

Um die bei der Verbrennung entwickelten Stickoxyde zu binden, fiel nach einer Reihe von Versuchen die Wahl auf das Amino-azobenzol. Dieses kristallisiert in orangegelben, blauschimmernden, großen Kristallen und ist luft- und lichtbeständig. Der Schmelzpunkt liegt bei 125°.

Für die Absorption der bei der Verbrennung von N-haltigen Substanzen gebildeten Stickoxyde wurde ein zweischenkeliger U-förmiger Apparat (Abb. 1) benützt, dessen Röhrchenweite 9 mm ist; die Länge des einen Röhrchens beträgt 80 mm, die des zweiten 45 mm. Sie sind untereinander durch ein angeschmolzenes, 4 mm weites und 60 mm langes Röhrchen verbunden und werden durch eingeschliffene Hohlstöpsel mit Ansatzröhrchen verschlossen.

Das Füllen des Röhrchens verlangt jedoch besondere Aufmerksamkeit. Man muß vor allem die Eigenschaften der Molekülverbindung beachten. Erstens bildet sich die Molekülverbindung im vorliegenden Falle nach dem Schema:



Für die Bildung der Stickstoff-Sauerstoff-Säure ist jedoch Wasser erforderlich. Zweitens aber ist die Molekülverbindung in Wasser unbeständig und zersetzlich und könnte daher die vorhandenen Stickoxyde nicht festhalten oder auch Kohlensäure absorbieren.

Unter Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse hat sich folgende Zusammensetzung der Füllung des Absorptionsapparates als zweckmäßig erwiesen: Es wird bei Zimmertemperatur eine wäßrige gesättigte Borsäurelösung bereitet, die ihrerseits mit Kaliumbichromat gesättigt wird. Mit dieser Lösung befeuchtet man das Amino-azobenzol und vermischt das Ganze gründlich. Nun wird das längere Röhrchen auf dem Boden mit Asbest belegt und hierauf fast bis zum Stöpsel mit Amino-azobenzol gefüllt. Darüber schichtet man ein wenig Asbest und benetzt ihn mit einem Tropfen der oben erwähnten Lösung. In das kürzere Röhrchen wird ebenfalls Asbest eingetragen, der mit der gesättigten Borsäure-Bichromat-Lösung befeuchtet ist. Darauf folgt eine 10 mm hohe Schicht von trockenem Amino-azobenzol, wieder Asbest und schließlich noch bis zum oberen Ende des Röhrchens Magnesiumperchlorat zwecks Trocknung der Gase. Sodann wird der Stöpsel eingekittet (Glaskitt).

Dieses U-Rohr wird nach Durchleiten von Kohlendioxyd und trockener Luft während der Analyse zwischen die beiden Absorptionsröhrchen geschaltet. Die Stickoxyde werden durch die Füllung absorbiert.

Ergebnisse der ausgeführten Bestimmungen.

Substanz	Gefunden %		Berechnet %		Differenz %	
	H	C	H	C	H	C
Amino-azobenzol	5,82	73,19	5,58	73,10	+ 0,24	+ 0,09
	5,83	73,28			+ 0,25	+ 0,18
p-Nitrotoluol	5,44	61,58	5,11	61,45	+ 0,33	+ 0,13
	5,02	61,57			— 0,09	+ 0,12
Trinitrotoluol	2,42	37,35	2,20	37,00	+ 0,22	+ 0,35
	2,34	36,64			+ 0,14	— 0,36
Pikrinsäure	1,61	31,44	1,31	31,44	+ 0,30	0,00
	1,46	31,63			+ 0,15	+ 0,19
Hexanitro-diphenylamin	1,43	32,68	1,14	32,80	+ 0,29	— 0,12
	1,30	33,09			+ 0,16	+ 0,29

Im vorliegenden Falle hat die Molekülverbindung eine dunkelbraune Farbe, die deutlich zu der orangegelben Farbe des Amino-azobenzols kontrastiert, so daß das Fortschreiten der Absorption visuell kontrollierbar ist. Die Füllung reicht aber bei längerem Gebrauch nicht mehr völlig zur Bindung der letzten Stickoxydspuren aus, so daß nach fünf bis sechs Analysen die dunkel gewordene Füllung am Eintrittsende auf etwa 15 mm entfernt und durch frische Substanz ersetzt werden muß. Deswegen verschließt man zweckmäßig dieses Röhrchenende mit einem durchbohrten Gummistopfen samt Abführungsröhrchen. Der derartig behandelte Apparat reicht für 15 bis 20 Analysen aus.

Gewöhnlich wird in der Literatur betont, daß bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen die Wasserstoffwerte zu hoch ausfallen und daher zur Beseitigung der gebildeten Stickoxyde die Bindungsmittel vor dem Wasser-Absorptionsröhrchen angebracht werden müssen. Nach meinen Erfahrungen ist die Auswirkung bei den mikroanalytischen Bestimmungen nicht so besonders groß. Beim Arbeiten mit den *Pregl*schen Absorptionsröhrchen ist der Zuwachs während der ersten Bestimmungen + 0,0 bis + 0,3%, bei den folgenden +0,2 bis +0,3%, beim Gebrauch der Röhrchen ohne erste Vorkammer beträgt er gewöhnlich + 0,2 bis + 0,3%. Dies alles sind Differenzen, die sich innerhalb der Genauigkeit so ziemlich jeder Methode bewegen; da man aber von dieser Abweichung Kenntnis hat, läßt sich leicht eine Korrektur von — 0,2% anbringen, um genaue Ergebnisse zu bewirken.

2. Die Verbrennung von halogen- und schwefelhaltigen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes in halogen- und schwefelhaltigen Verbindungen muß ein eigenes, diesem Zweck entsprechendes Verbrennungsrohr gefüllt und für diesen Fall bereitgehalten werden. Zur Erreichung exakter Werte ist es überhaupt notwendig, auch für eine saubere, möglichst nicht verunreinigte Rohrfüllung zu sorgen, damit nicht etwa das auf Rotglut erhitzte Medium im gasdurchströmten Zustande seinerseits absorbierbare Gase abspalten könnte. Zur Analyse der genannten Verbindungen wird das Rohr in folgender Weise beschickt:

Unmittelbar nach dem Bremspfropfen führt man eine 10 mm lange Schicht von reduziertem Silber in Wolle- oder Pulverform, darnach eine 100 mm lange Schicht von Kupferoxyd und Bleichromat und hierauf abermals 30 mm reduziertes Silber ein, indem man vor und nach dem Silber die Füllung durch einen Asbestbausch befestigt. Selbstverständlich muß das Füllungsmaterial vor dem Gebrauch eingehendst gereinigt werden.

Als Verbrennungsrohr dient auch hier die schon früher (vgl. I. Mitt., S. 129, Abb. 2) vorgeschlagene Form.

Zur Bindung von gegebenenfalls vorkommendem Stickstoff schaltet man außerdem zwischen die Absorptionsröhrchen noch das für die Bindung der Stickoxyde vorbereitete Rohr ein.

Für das freundliche Entgegenkommen und die Erlaubnis zur Ausführung dieser Arbeit im Mikroanalytischen Laboratorium an der Chemischen Fakultät der Universität Lettlands in Riga spreche ich dem Vorstand dieses Laboratoriums, Herrn Professor Dr. *G. Wanags*, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Zusammenfassung.

In Ergänzung der früheren Beschreibung einer Mikro-C-H-Bestimmungsmethode wird das entsprechende Verfahren angegeben, wenn stickstoff-, halogen- oder schwefelhaltige organische Substanzen vorliegen.

Die bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen entstehenden Stickoxyde werden in einem U-Röhrchen zurückgehalten, welches zwischen die beiden Absorptionsröhrchen für Wasser und Kohlendioxyd geschaltet und im wesentlichen mit Amino-azobenzol gefüllt wird, das mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Borsäure und Kaliumbichromat getränkt ist. Die Erschöpfung der Füllung ist an der Farbänderung erkennbar.

Falls halogen- oder schwefelhaltige Substanzen zur Analyse vorliegen, wird als absorbierende Rohrfüllung unmittelbar hinter dem Bremspfropf eine Schicht von reduziertem Silber in Wolle- oder Pulverform, hierauf eine Schicht von Kupferoxyd und Bleichromat und schließlich noch eine Schicht von reduziertem Silber verwendet. Enthält die zu verbrennende Substanz außerdem noch Stickstoff, so wird auch das vorhin erwähnte, mit Amino-azobenzol gefüllte Absorptionsröhrchen angeschaltet.

Summary (*L*).

Developping the former described micro method of determination of carbon and hydrogen, the author extends this technique to substances containing nitrogen, halogen or sulphur.

Nitrogen oxides appearing in the combustion of nitrogen containing substances are captured in a U absorption tube placed between the two usual ones, in use to capture the water and the carbon dioxide. This new tube is mainly filled with aminoazobenzene, soaked with an aqueous saturated solution of boric acid and bichromate of potassium. A change of colour appears when the filling is exhausted.

When the analysed substances contain either halogen or sulphur, the filling in the combustion tube is completed by a layer of reduced silver wool or powder, placed immediately behind the asbestos choking plug; it is followed by copper oxide and lead chromate and then again by reduced silver. When the substances contain nitrogen beside these mentioned elements, the extra absorption tube filled with aminoazobenzene is put into service.

Résumé (*L*).

Faisant suite à la technique précédemment décrite, relative au microdosage du carbone et de l'hydrogène, la méthode est étendue aux cas de substances contenant de l'azote, de l'halogène ou du soufre.

Dans la combustion de substances azotées, les oxydes de l'azote sont retenus dans un tube en U intercalé entre les deux absorbeurs habituels pour l'eau et l'anhydride carbonique. Ce tube en U est garni en ordre principal d'amino-azobenzol imbibé d'une solution aqueuse saturée d'acide borique et de bichromate de potassium. L'épuisement du réactif est signalé par un changement de teinte.

Dans le cas de substances halogénées ou sulfurées, on complète le remplissage du tube analytique par une couche de laine ou de tresse d'argent réduit (éventuellement d'argent en poudre) placée immédiatement après le tampon frein. Après celle-ci vient encore une couche d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb et pour terminer une couche d'argent réduit.

Si les substances contiennent en outre encore de l'azote, le tube absorbeur garni d'amino-azobenzol est encore mis en service.

Aus der Inneren Abteilung des Allgemeinen Krankenhauses Harburg in Hamburg. Leitender Oberarzt: Dr. med. *H. Scholderer.*

Erhöhung der Empfindlichkeit der Ninhydrinreaktion durch Zusatz von Spuren von Ascorbinsäure.

Von

E. Tetzner.

(Eingelangt am 11. September 1939.)

Für den Nachweis von Eiweißabbauprodukten hat die von *S. Ruhemann*[1] angegebene Ninhydrinreaktion (NR) in Wissenschaft und Technik weite Verbreitung gefunden. Im folgenden wird über die Möglichkeit einer Empfindlichkeitssteigerung der Farbreaktion durch Zusatz von Spuren von l-Ascorbinsäure berichtet.

Die NR kann verschieden ausgeführt werden: als Kochprobe[2], als Tüpfelprobe[3] usw.; für den Nachweis feinster Konzentrationsunterschiede in kleinen Flüssigkeitsmengen hat *E. Abderhalden*[4, 5] ein Mikroverfahren angegeben, das auch den folgenden Vergleichsversuchen zugrundegelegt wurde.

Bei Verwendung verschiedener einfacher oder komplizierter, mit Ninhydrin reagierender Stoffe zeigte sich eine Steigerung der Empfindlichkeit der Farbreaktion durch Zusatz von Spuren von l-Ascorbinsäure. l-Ascorbinsäure allein gibt zwar in stärkeren Konzentrationen mit Ninhydrin einen rotbraunen Farbton (Versuch 1), Spuren jedoch rufen keinerlei Verfärbung hervor (Versuch 2). Die Steigerung der Intensität der Farbreaktion ist mit abhängig von der Konzentration der zugesetzten l-Ascorbinsäurelösung. Außer der Steigerung der Empfindlichkeit ist bemerkenswert, daß anstelle von graubräunlichen oder violetten Farbtönen, wie sie gelegentlich beobachtet werden (vgl. Versuch 6, 7 und 8),

---

[1] *S. Ruhemann*, J. chem. Soc. London **97**, 1438, 2025 (1910).

[2] *E. Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Berlin-Wien **1933**. Lieferung **415**, 2113, Abteilung 4, Teil 1.

[3] *E. Abderhalden*, Mikrochem., *Molisch*-Festschrift, 1 (1936).

[4] *E. Abderhalden*, Fermentforsch. **15**, 93 (1936).

[5] *E. Abderhalden*, Fermentforsch. **15**, 348 (1936).

bei Zusatz von Spuren von l-Ascorbinsäure immer rein blaue Färbungen entstehen.

Bei der Einwirkung von Ascorbinsäure auf Ninhydrin entsteht nach *R. Abderhalden*[1] Hydrindantin. — Chemisch dürfte der Empfindlichkeitssteigerung eine Zwischenreaktionskatalyse zugrunde liegen.

Versuche.

Das Reaktionsgemisch besteht aus 0,1 ccm 1%iger wäßriger Ninhydrinlösung und 0,5 ccm Untersuchungsflüssigkeit; Erhitzung in kleinen, 2 ccm fassenden, in besonderen Gestellen aufgehängten Mikroschliffgläschen 10 Minuten (nur bei Versuch 6 15 Minuten) bei 98 bis 100° im Thermostaten (doppeltüriges Modell von Heraeus, Hanau); Beurteilung der Farbreaktion nach langsamem Abkühlen. Zusatz der l-Ascorbinsäure als 0,1%ige Lösung, die frisch aus „Cebion in Ampullen" (Merck) bereitet wurde. Zu den Ansätzen wurde jeweils 1 Tropfen (etwa 0,05 ccm), bei dem Leerkontrollversuch (Versuch 2) 2 Tropfen hinzugefügt.

Versuch 1.

Reaktion zwischen Ninhydrin und l-Ascorbinsäure in stärkeren Konzentrationen.

l-Ascorbinsäurelösung	1 : 100	++	(braunrot)
	1 : 200	+	
	1 : 400	(+)	
	1 : 800	((+))	
	1 : 1600	Spur	
	1 : 3200	⊖	

Versuch 2.

Leerkontrollen unter Zusatz von je 2 Tropfen 0,1%iger l-Ascorbinsäurelösung.

Bei Verwendung von Aqua dest. oder physiologischer Kochsalzlösung keinerlei Verfärbung.

Versuch 3.

Vergleichende Untersuchungen mit Glykokollverdünnungen.

Verdünnung	Ergebnis ohne Zusatz	Ergebnis mit Zusatz von l-Ascorbinsäure
1 : 2000	+++	+++
1 : 4000	++	++
1 : 8000	(+)	+
1 : 16000	⊖	(+)
1 : 32000	⊖	Spuren

[1] *R. Abderhalden*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **252**, 81 (1938).

Versuch 4.

Vergleichende Untersuchungen mit Alaninverdünnungen.

Verdünnung	Ergebnis ohne Zusatz	mit Zusatz von l-Ascorbinsäure
1 : 1000	+++	+++
1 : 2000	(+)	++
1 : 4000	Spuren	+
1 : 8000	⊖	(+)
1 : 16000	⊖	Spuren

Versuch 5.

Vergleichende Untersuchungen mit Leucinverdünnungen.

Verdünnung	Ergebnis ohne Zusatz	mit Zusatz von l-Ascorbinsäure
1 : 1000	+++	+++
1 : 2000	+	++
1 : 4000	⊖	(+)
1 : 8000	⊖	((+))
1 : 16000	⊖	Spuren

Versuch 6.

Vergleichende Untersuchungen mit Peptonverdünnungen (zum Lösen wurde vorsichtig erwärmt, darnach filtriert; verwendet wurde „Witte-Pepton").

Verdünnung	Ergebnis ohne Zusatz	mit Zusatz von l-Ascorbinsäure
1 : 500	++ (etwas trübe)	++ (klar)
1 : 1000	Spuren (grauer Ton)	+
1 : 2000	⊖	(+)
1 : 4000	⊖	Spuren (blauer Ton)
1 : 8000	—	⊖

Versuch 7.

Vergleichende Untersuchungen mit Verdünnungen von Menschenharn.

Verdünnung	Ergebnis ohne Zusatz	mit Zusatz von l-Ascorbinsäure.
1 : 500	++	+++
1 : 1000	Spuren (grau)	++
1 : 2000	⊖	+
1 : 4000	⊖	(+)
1 : 8000	⊖	Spuren (blau)
1 : 16000	⊖	⊖

Versuch 8.

Vergleichende Untersuchungen mit Verdünnungen des Filtrats einer Kontrolle zur Abbaufermentreaktion nach *Abderhalden* bei Verwendung von Harn.

Verdünnung	Ergebnis ohne Zusatz	mit Zusatz von l-Ascorbinsäure
1 : 500	+++	++++
1 : 1000	(+) (grau)	++
1 : 2000	⊖	+
1 : 4000	⊖	(+) (blau)
1 : 8000	⊖	Spuren
1 : 16000	⊖	⊖

Zusammenfassung.

Zusatz von Spuren von l-Ascorbinsäure steigert die Empfindlichkeit der Ninhydrinreaktion. Es entstehen rein blaue Farbtöne. Es werden vergleichende Versuche unter Verwendung von Aminosäuren, Pepton usw. mitgeteilt.

Summary (*L*).

Additions of traces of *l*-ascorbic acid increases the sensitivity of the ninhydrine reaction. A pure blue colour appears. Comparative investigations are reported making use of amino acids, pepton and so on.

Résumé (*L*).

L'addition de traces d'acide l-ascorbique élève la sensibilité de la réaction à la ninhydrine. Il apparait une coloration d'un bleu pur. Des essais comparatifs ont été faits avec des amino acides, des peptones etc.

Aus dem Institut für analytische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät der *Masaryk*-Universität, Brno (Brünn).

Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie.[1]

XI. Mitteilung. Die Beziehungen zwischen Konstitution und den analytischen Eigenschaften.[2]

Von

J. V. Dubský.

(Eingelangt am 6. Dezember 1939.)

Vor zwei Jahren hatte ich Gelegenheit, in Groningen über die gegenseitigen Beziehungen zwischen wissenschaftlicher chemischer Arbeit und der Mikroanalyse vorzutragen[3] und die Benützung der organischen Reagenzien und Komplexverbindungen in der analytischen Chemie zusammenfassend klarzulegen.[4] Auf der Grundlage der maßgebenden wichtigen Arbeiten *F. Feigls* über die spezifische Wirksamkeit bestimmter Atomgruppen habe ich die entsprechenden Gesetzmäßigkeiten dieser Atomgruppen bei ihrer Anwendung zur Komplexbildung näher erläutert. Damit wurde ein systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen Konstitution und analytischen Eigenschaften angeregt.[5]

Bei der Bildung innerer Komplexsalze ist es stets notwendig, die gleichzeitige Anwesenheit der salzbildenden Gruppen: —OH, —SH, —NH—, =NOH, —COOH, —CS_2H, —SO_2H, —SO_3H (sog. Acigruppen) und der komplexbildenden Gruppen: —$\overset{|}{C}$=O..., —$\overset{|}{C}$=S..., —NH_2, =NOH, —NO..., —NO_2... zu betonen (Cyclogruppen).

Auf der Grundlage der Eigenschaften innerer Komplexsalze könnte man voraussagen, wie die einzelnen organischen Verbindungen reagieren

[1] Vgl. auch *J. V. Dubský*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **11**, 295 (1939).

[2] Nach Vorträgen in Groningen und Delft (Experimentelle Mitarbeiter: *V. Černák, L. Chodák, A. Langer, B. Mareth, M. Kuraš, V. Šindelář* und *N. Winter*).

[3] *J. V. Dubský*, Chem. Weekblad **34**, 599 (1937).

[4] *J. V. Dubský*, Mikrochem. **23**, 24 (1937).

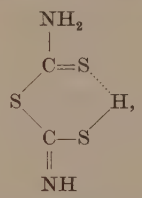
[5] *J. V. Dubský*, Mikrochem. **23**, 42 (1937).

müssen: Z. B. reagieren die Dioxime mit den Nickelverbindungen, die Acyloinoxime mit den Kupfersalzen, die Ketoxime mit den Ferrosalzen, die Verbindungen mit der $=\overset{|}{C}-NH-\overset{|}{C}=$-Atomgruppe mit den Silbersalzen.

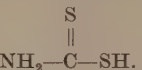
Leider sind manche Angaben der älteren Literatur unrichtig oder unvollkommen und deshalb fanden bisherige Voraussetzungen scheinbar nicht die entsprechende Bestätigung.

Anderen in der Literatur beschriebenen Verbindungen wurde wieder eine unrichtige Konstitution zugeschrieben und deshalb stimmen die Voraussetzungen gewisser analytischer Eigenschaften, die sich auf eine bestimmte Konstitution beziehen, nicht mit den Reaktionen dieser Verbindungen überein.

Wir haben schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß das Thiuramsulfid[1]



das in der älteren Literatur von *H. Hlasiwetz* und *J. Kachler* beschrieben ist, nicht existiert. Wir erhielten stets nur die Dithiocarbaminsäure



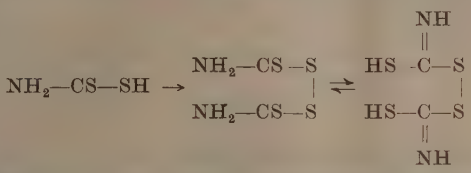
Die analytischen Reaktionen der Dithiocarbaminsäure, in der Literatur von *W. Parri* erwähnt,[2] sind nicht richtig (Herr *M. Tamsma* studierte damals die Reaktionen der Dithiocarbaminsäure). Das Nickelsalz sollte rot, das Kupfersalz dunkelbraun, das Kobaltsalz grün sein. Die Dithiocarbaminsäure, nach *E. Mulder* bereitet, und ebenso auch das sog. Thiuramsulfid, geben ein olivgrünes Nickelsalz, ein gelbes Kupfersalz und ein schwarzgrünes Kobaltsalz. *Parri* arbeitete nicht mit reinem Ammoniumsalz der Dithiocarbaminsäure, sondern mit einer Verbindung, die durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf Ammoniak entstanden war. Es bildet sich dabei gleichzeitig Trithiocarbonsäure, und diese reagiert mit dem Nickelsalz unter Bildung eines roten Ammoniakats $NiCS_3 \cdot 3\,NH_3$.[1] Damalige, im Laboratorium des Herrn Prof. *H. J. Backer*

[1] *J. V. Dubský, A. Langer* und *A. Okáč*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **9**, 425 (1937).

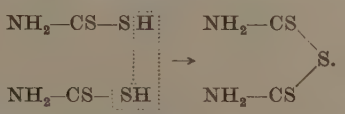
[2] Durch Chem. Zbl. **1924 II**, 2190; vgl. auch *G. Gutzeit*, Helv. chim. Acta **12**, 733 (1929).

ausgeführte Versuche, das Thiuramsulfid darzustellen, führten ebenfalls nur zu der Dithiocarbaminsäure.

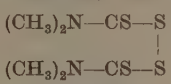
Die Dithiocarbaminsäure, mit Eisenchlorid oxydiert, gibt Thiuramdisulfid



und dieses bildet keine inneren Komplexsalze, da sich sonst ein siebengliederiger Ring bilden müßte. Theoretisch sollte sich durch das Abspalten von Schwefelwasserstoff aus 2 Mol der Dithiocarbaminsäure Thiuramsulfid bilden:



Besondere Aufmerksamkeit haben wir dem Tetramethylthiuramdisulfid

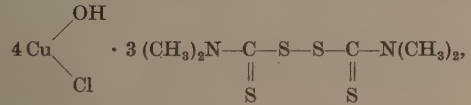


gewidmet, bei dem wir voraussagen konnten, daß es wegen der Abwesenheit der salzbildenden Gruppen zur Salzbildung nicht fähig sein würde, und das gegebenenfalls nur Additionsverbindungen bilden kann.

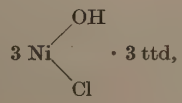
Durch die vorläufigen Versuche von *E. Nejezová* und Frl. *M. Mayer* (Groningen) wurden diese Voraussetzungen bestätigt. Es dauerte aber längere Zeit, bis es uns gelang, die Konstitution dieser schön krystallisierten Verbindungen aufzuklären.

Tetramethylthiuramdisulfid ist basischer Natur und deshalb darf es nicht verwundern, daß diese Additionsverbindungen den basischen Kupfersalzen entsprechen. Bei den Kupfersalzen genügt ja die Anwesenheit des Natriumacetats, damit sich ein basisches Hexolsalz $3\,Cu(OH)_2 \cdot CuX_2$ bildet.

Isoliert wurden die im folgenden angeführten Verbindungen des Tetramethylthiuramdisulfids (abgekürzt bezeichnet „ttd"):



schwarze Kriställchen, F. P. 203°;



braune bis grünbraune Kriställchen, F. P. 139°;

$$2\,Co^{II}O \cdot 3\,ttd,$$

schwarze Kriställchen, F. P. 315 bis 320°.

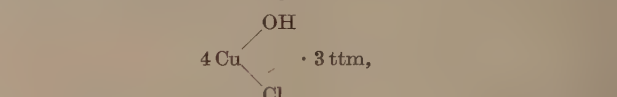
Diese Verbindung enthielt kein Halogen und tatsächlich wurde es möglich, sie durch die Einwirkung des „ttd" auf Kobaltihydroxyd zu bereiten.

$$2\,Co(OH)_3 \cdot 3\,ttd,$$

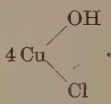
schwarze Kriställchen, F. P. 310 bis 315°.

Da die Analysenunterschiede sehr klein waren, konnten wir nicht sicherstellen, ob beide Verbindungen identisch sind, bzw. ob die erste Verbindung auch eine Kobaltiverbindung darstellt.

Nach *J. v. Braun* und *F. Stechele*[1] kann man bei der Einwirkung von Kaliumcyanid das „ttd" leicht zu Tetramethylthiuramnonosulfid (abgekürzt „ttm") überführen:



Deshalb haben wir auch die entsprechenden Additionsverbindungen der Kupfer- und Kobaltsalze mit dem Monosulfid „ttm" bereitet; die Nickelsalze gaben keine Verbindungen:



schwarzgrüne Kriställchen, F. P. 204°;

$$2\,Co(OH)_3 \cdot 3\,ttm,$$

dunkelgrüne Kriställchen, F. P. 315°.

Die Versuche, das Thiuramdisulfid durch die Einwirkung von Kaliumcyanid in Thiuramsulfid überzuführen, gelangen bisher nicht.

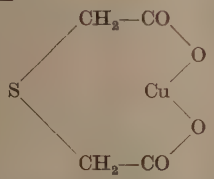
Fr. *N. Venema* studierte die Reaktionen der Rhodanessigsäure, besonders die Bildung der charakteristischen Kupferverbindung, die *P. Claësson* als Cu_2^I—$(S—CH_2—CO_2)_2$ Cu_2^I formulierte. Es überraschte uns, daß sowohl die —SH- als auch die Carboxylgruppe das Kupfer in einwertiger Form binden, und deshalb haben wir dieses violettschwarze Salz näher untersucht und als ein Cuprocuprisalz charakterisiert:[2]

$$Cu^I—S—CH_2—CO_2—Cu^{II}—OH + 5\,H_2O.$$

[1] *J. v. Braun* und *F. Stechele*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2275 (1903); vgl. auch Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 817 (1902); **36**, 2259 (1903).

[2] *J. V. Dubský* und *V. Šindelář*, Mikrochem. **24**, 264 (1938).

Hier möchte ich aufmerksam machen, daß die Thiodiglykolsäure ein normales blaues Kupfersalz

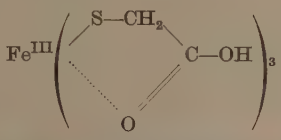


gibt, wogegen die Thionyldiglykolsäure $O=S=(CH_2—CO_2H)_2$ ein dunkelviolettes Salz liefert, das an das Kupfersalz erinnert, das aus der Rhodanessigsäure entsteht. Die Konstitution dieser Verbindung haben wir noch nicht aufgeklärt, vermuten aber schon jetzt, daß es dem obigen Cuprocuprisalz nahestehen dürfte.

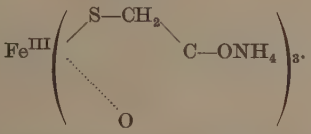
Der Übergang der Rhodanessigsäure in die Thioglykolsäure bei der Salzbildung führte uns zu einem näheren Studium der farbigen Reaktionen des Eisens mit der Thioglykolsäure.

R. Andreasch schreibt diese Reaktion den Ferri-Ionen, *E. Lyons* den Ferro-Ionen zu.

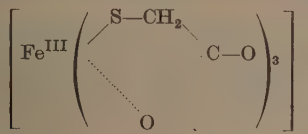
Nach unserer Ansicht[1] ist die labile indigoblaue Färbung durch die Bildung der Komplexverbindung



bedingt. In Gegenwart von Ammoniak bildet sich das dunkelrot bis violett gefärbte komplexe Ammoniumsalz



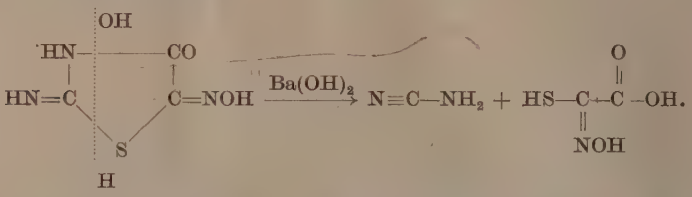
Beim Überschuß des Eisenchlorids fällt ein ockerbraunes Ferri-ferrisalz



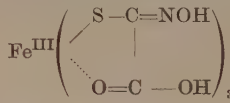
aus. Ferroverbindungen geben in einer Wasserstoffatmosphäre, bei Verhinderung von Luftzutritt, auch bei Gegenwart von Ammoniak keine Farbreaktion.

[1] *J. V. Dubský* und *V. Šindelář*, Mikrochim. Acta **3**, 258 (1938).

Da wir uns in letzter Zeit mit der Bildung der Salze des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins beschäftigten, haben wir unsere Aufmerksamkeit auch seinen Spaltprodukten mit dem Bariumhydroxyd, der Isonitroso-thioglykolsäure gewidmet:

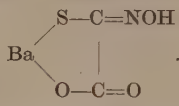


Ferrisalze geben mit der freien Isonitrosothioglykolsäure eine rein blaue Färbung, die wir wieder dem Komplex

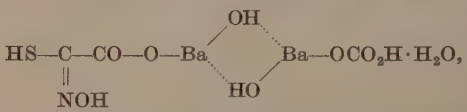


zuschreiben.

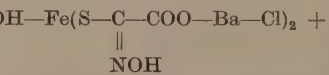
R. Maly und *R. Andreasch* beschrieben ein weißes Bariumsalz



Wir konnten nur das nachstehende basische Salz isolieren:

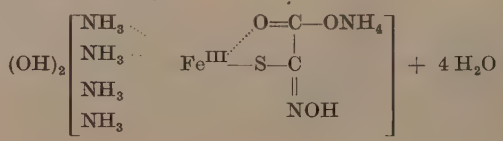


das jedoch an der Luft Kohlensäure aufnimmt. Das Bariumsalz reagiert mit Eisenchlorid beim nachfolgenden Ausfällen mit Alkohol unter Bildung einer dunkelblauen Ferri-bariumverbindung:

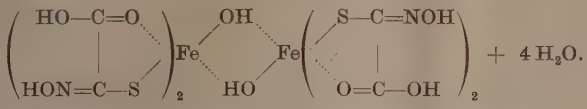


Erfassungsgrenze 3 γ Fe bei der Grenzverdünnung 1 : 7333000.

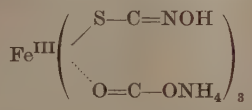
Beim Aufspalten des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins mit konz. Ammoniak konnten wir ein dunkelblaues Ammoniakat der basischen Ferri-ammoniumverbindung



isolieren. Die Aufspaltung mit Kalilauge führte zu einer blauen basischen Ferriverbindung



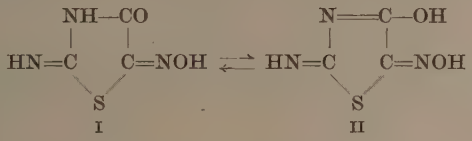
Es gelang uns hingegen nicht, die einfachste Verbindung



zu isolieren.

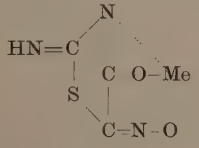
Der Bildung der Salze und den Reaktionen des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins mußten wir viel Zeit widmen, bevor es uns gelang, die richtige Einsicht zu gewinnen. *R. Maly* und *R. Andreasch* unterscheiden zwei Arten der Verbindungen: die roten mit wenig und die gelben mit mehr Metall.

Die gelbe Bariumverbindung wurde als eine Additionsverbindung des „$iptH_2$" und $Ba(OH)_2$ beschrieben.[1] Dies war von vornherein kaum wahrscheinlich.



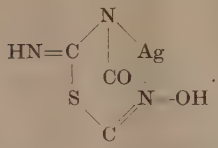
Nach der Formel I haben wir eine salzbildende =NOH-Gruppe und zwei komplexbildende Gruppen: —C(=O)— und —NH—. Beim Silber und Quecksilber ist die Salzbildung der —NH—-Gruppe nicht ausgeschlossen. Nach der Formel II haben wir zwei salzbildende Gruppen, —OH, =NOH, und die komplexbildenden Gruppen —N= bzw. —C(=NH)—.

Nach der Farbe und den Eigenschaften der Schwermetallverbindungen zu urteilen, haben wir es mit inneren Komplexsalzen

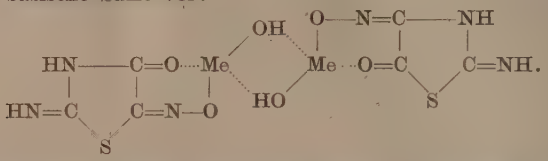


zu tun. Nur beim Silber (braunrot) tritt direkte Bindung des Metalls am Stickstoff auf:

[1] „$iptH_2$" = Abkürzung für das Isonitroso-pseudo-thiohydantoin.

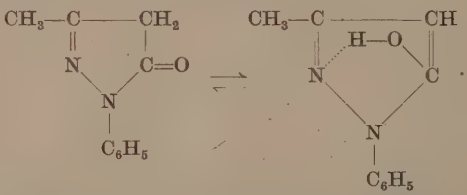


Bei den Barium- und Calciumverbindungen liegen einerseits „Ol"-, anderseits basische Salze vor:



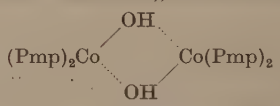
Die rotbraunen Ol-salze absorbieren an der Luft keine Kohlensäure und bilden sich in der Lösung erst nach längerer Zeit. Die basischen Salze, die Kohlensäure absorbieren und beim Ansäuern aufbrausen, sind gelb. (Diese Versuche wurden von *B. Mareth* ausgeführt.[1])

Wie notwendig und dankbar die Überprüfung der Reaktionen auch bei den alten und bekannten Verbindungen ist, erkannten wir bei 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (abgekürzt „Pmp"):

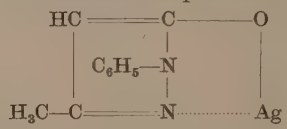


Schon *v. Knorr* erwähnt ein ultramarinblaues Kobaltsalz, ein schokoladebraunes Kupfersalz (dieses wurde nicht analysiert), ein Silbersalz und dessen Additionsverbindung. Er nimmt die Bindung der Metalle am Kohlenstoff an.

Frl. *N. Winter* studierte eingehend diese Verbindungen und isolierte neben dem blauen auch ein braunes „Diol"-salz des Kobalts



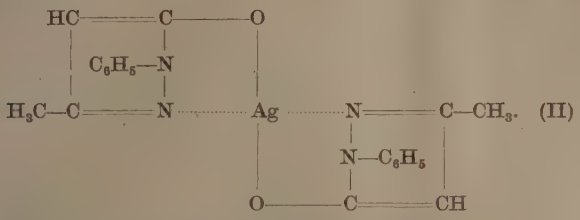
und ein normales Ferrisalz. Beim Studium der Silberverbindungen gelang es Frl. *Winter*, nicht nur ein inneres Komplexsalz des Silbers (rosa-grauweiß)



(I)

[1] *B. Mareth*, Spisy přírodov. fak. **271** (1939).

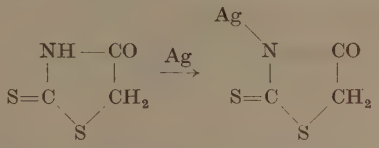
und dessen grauweißes Additionsprodukt des Phenylmethylpyrazolons zu isolieren, sondern auch ein diesbezügliches Salz des zweiwertigen Silbers zu fassen:



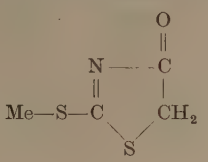
(II)

Diese Verbindung ist fähig, 2 Mol Pyridin zu addieren.

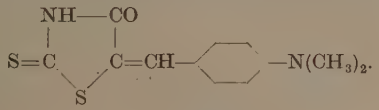
Die Entdeckung der für den Silbernachweis spezifischen —NH—-Gruppe verdanken wir *F. Feigl.*[1] Beim Rhodanin, dieser zyklischen Verbindung,



sind nur die Silber-, Quecksilber- und Kupfer-Ionen fähig, in sauren Lösungen unlösliche Salze zu bilden (gegebenenfalls Au, Pt, Pd). In alkalischem Milieu wurden alle Kationen als Merkaptosalze



ausgefällt. Die gelbweiße Farbe des Rhodaninsilbers vertiefte *Feigl* bei der Verwendung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin



Die Bildung des rotvioletten Niederschlages ermöglicht den Silbernachweis mit der Erfassungsgrenze 0,5 γ und der Grenzverdünnung 1 : 100000.

Dieser Gruppe mit besonderer Affinität zum Silber wurde in letzter Zeit auch von *A. Meyer* in seiner Arbeit über die Indogenide Aufmerksam-

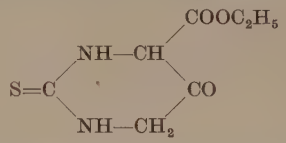
[1] *F. Feigl*, Z. analyt. Chem. **74**, 380 (1928).

keit gewidmet. Er rechnet auch die Kondensationsprodukte des Aldehyds mit Rhodanin zu den Indogeniden.[1]

Weil die von *A. Meyer* geprüften Indogenide mit den Salzen der Schwermetalle keine unlöslichen Salze gaben, vermutet er, daß diese Eigenschaft nur den Rhodaninderivaten zukommt und von der besonderen Struktur des heterozyklischen Ringes abhängig sei.

Diese Vermutung entspricht nicht unseren Erfahrungen, daß die Thio-keto-gruppe S=C—NH—C=O im Zyklus, mit besonderer Affinität zum Silber, in Erwägung kommt und daß möglicherweise die Dithio-keto-gruppe S=C—NH—C=S sich in einzelnen Fällen noch wirksamer erweisen wird.

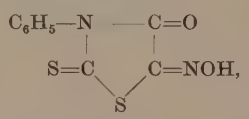
Auch die Feststellung von *S. E. Sheppard* und *R. H. Brigham*,[2] daß 2-Thio-5-keto-4-carbäthoxy-1,3-dihydropyrimidin



nur mit Silber in saurer Lösung eine außerordentlich empfindliche Purpurverfärbung gebe, bezeugt, daß die Thio-keto-gruppe für den Silbernachweis notwendig ist.

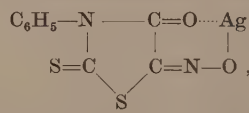
Diese Verbindung zeigt uns an, daß eine —C=- Gruppe in β-Stellung gegenüber der —NH-Gruppe auftreten kann: S C—N—CH—C=O.

Beim Isonitroso-N-phenylrhodanin



in dem die NH-Gruppe substituiert ist und daher kein Metallatom gebunden werden kann, kommt die NH-Gruppe für die Salzbildung nicht in Betracht.

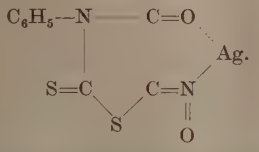
Zuerst bildet sich ein labiler gelbbrauner Niederschlag



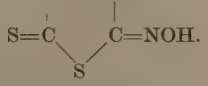
[1] Durch Chem. Zbl. **1937 I**, 3337; Congr. int. Chim. pura apl. IV, 333 bis 398. Dijon 1934.

[2] *S. E. Sheppard* und *R. H. Brigham*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1046 (1936).

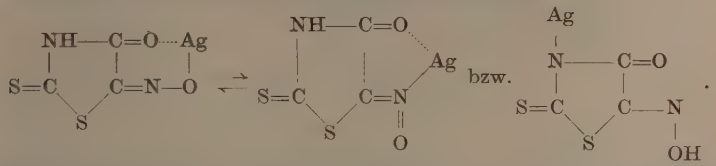
der sich nach kurzem Schütteln rotorange verfärbt. Falls hier nicht der Übergang der „syn"- zur „anti"-Form vorliegt, könnte man die Farbenänderung auch so erklären:



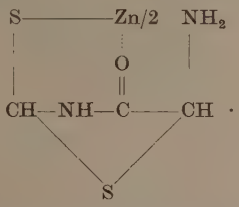
Beim α-Isonitrosorhodanin beobachtete *Ch. Gränacher* ähnliche farbige Erscheinungen



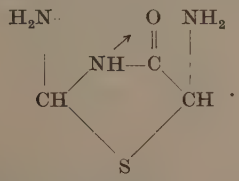
Hier könnten beide Formen in Erwägung gezogen werden:



Es wäre sehr wichtig, das Reduktionsprodukt des α-Isonitrosorhodanins näher auf seine Reaktionsfähigkeit zu überprüfen, da hier ein unlösliches violettes Zinksalz vorliegt:

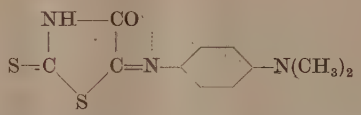


Auch das Reduktionsprodukt des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins gibt lichtgelbe Kristalle, die sich mit Basen intensiv purpurrot färben und mit der Mehrzahl der Kationen purpurne bis violette Niederschläge liefern:[1]



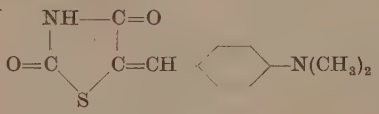
[1] *R. Andreasch*, Mh. Chem. **6**, 821 (1885).

V. Šindelář studierte die Kondensationsprodukte des Rhodanins mit p-Nitrosodimethylanilin.[1] Das erhaltene Azomethin



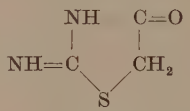
reagiert mit Silber unter Bildung eines schön dunkelvioletten Niederschlages: Erfassungsgrenze 50 γ, Grenzverdünnung 1 : 1800.

Nach *E. Wagenhofer* gibt 2,4-Dioxythiazol nur ein weißes Silbersalz, das zugleich $AgNO_3$ addiert; auch beim Beschweren mit p-Dimethylaminobenzaldehyd



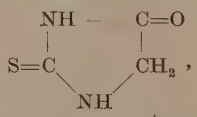
wird nur ein gelbes Silbersalz gebildet.

Pseudo-thiohydantoin



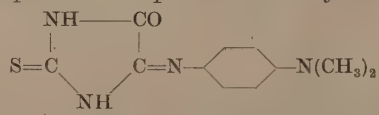
gibt nach *J. Reitmayer* und Frl. *J. Vrbová* mit Silbernitrat nur ein blaßgelbes Additionsprodukt und kein Silbersalz. Dieses letztere bildet sich nur in ammoniakalischer Lösung als ein Doppelsalz.

Überraschende Resultate erzielte *V. Černák* bei dem 2-Thiohydantoin



das wieder die silberaffine Gruppe , neben ihr aber auch die schwach basische —NH-Gruppe aufweist. Der Gegenwart dieser zweiten NH-Gruppe (zum Unterschiede vom Rhodanin) ist es zuzuschreiben, daß die Thioketogruppe enoliert und daß aus schwach saurer Lösung ein Diargentosalz sich bildet. Ferner reagieren auch die Kupfersalze und teilweise auch die Bleisalze.

2-Thiohydantoin gibt mit Silbernitrat einen violettroten Niederschlag; sein Kondensationsprodukt mit p-Nitrosodimethylanilin



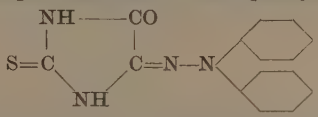
[1] *J. V. Dubský, V. Šindelář* und *V. Černák*, Mikrochem. **25**, 124 (1938).

bildet einen violetten Niederschlag (Erfassungsgrenze 1,2 γ Ag), mit Quecksilbersalzen einen blauen (Erfassungsgrenze 0,2 γ Hg), mit Kupfersalzen einen schwarzvioletten Niederschlag. Bleisalze reagieren nicht.

Die Kondensation des Rhodanins bzw. 2-Thiohydantoins mit α-Nitrosonaphthol führt zu Kondensationsprodukten, deren Konstitution uns noch nicht klar ist. Dagegen haben die normalen Kondensationsprodukte *G. P. Pendse* und *S. Dutt*[1] schon beschrieben, aber es fehlen die näheren Angaben der Bereitungsweise.

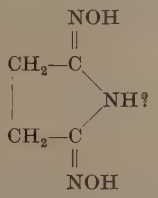
Das Kondensationsprodukt des p-Dimethylaminobenzaldehyds mit 2-Thiohydantoin gibt mit Silbernitrat einen orangeroten Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,9 γ, Grenzverdünnung 1 : 27000), mit Mercurosalzen einen zinnoberroten (Erfassungsgrenze 0,5 γ, Grenzverdünnung 1 : 50000), mit Mercurisalzen einen karminroten Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,2 γ, Grenzverdünnung 1 : 110000); Kupfersalze bilden erst später einen braunen Niederschlag, Bleisalze reagieren nicht.

Das Kondensationsprodukt mit Nitrosodiphenylamin

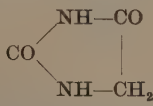


gibt mit Silber einen violettroten Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,2 γ, Grenzverdünnung 1 : 100000), mit Mercurosalz einen roten (Erfassungsgrenze 0,4 γ, Grenzverdünnung 1 : 50000) und mit Kupfer einen dunkelblauen Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,6 γ, Grenzverdünnung 1 : 33000). Bleisalze liefern violettrote Niederschläge.

Soviel wurde bis zum heutigen Tag gefunden. Welche Fragen sind noch zu beantworten? Welche Reaktionen gibt eine —NH— - Gruppe zwischen zwei Oximgruppen, wie z. B. beim Succin-imidoxim



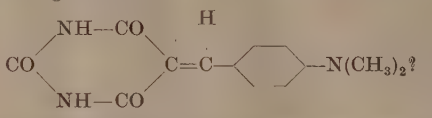
Wie werden sich im analytischen Sinne die Kondensationsprodukte des Hydantoins



mit Aldehyden und den Nitrosoderivaten verhalten?

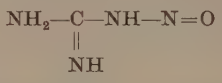
[1] *G. P. Pendse* und *S. Dutt*, J. Ind. Soc. **7**, 953 (1930); durch Chem. Zbl. **1931 I**, 2058.

Wie die Kondensationsprodukte der Barbitursäure bei den entsprechenden Beschwerungsversuchen:



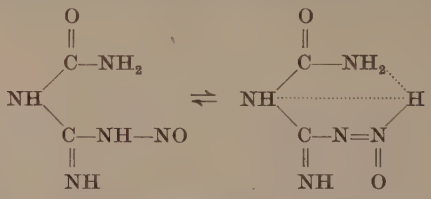
Die Reaktionen der Nitrosobarbitursäure, des Succinimids bzw. ihrer Kondensationsprodukte würden uns sehr interessieren! Alloxan sollte man mit Rhodanin bzw. mit 2-Thiohydantoin kondensieren!

Reaktionen des Nitrosoguanidins



(dessen Silbersalz rotbraun ist) verlangen überprüft und ergänzt zu werden.

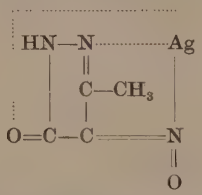
Es sollten Nitrosodicyandiamidin, Nitrosobiguanid



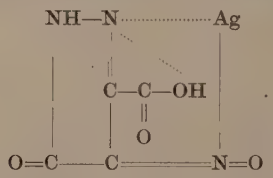
bereitet werden.

Das Silbersalz der Thiodialursäure $C_4H_4N_2SO_3$ ist dunkelviolett. Sollten nicht weitere Reaktionen näher geprüft werden?

Auch 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon gibt ein dunkelrotes Silbersalz

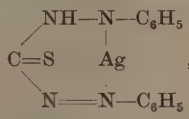


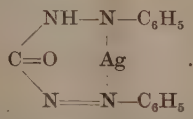
Das Silbersalz der 4-Isonitroso-pyrazolon-3-carbonsäure ist orangerot



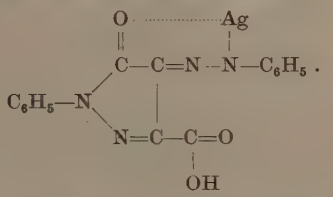
Die Verbindung des Methylesters ist rot.

S
‖
Ist die —C— - Gruppe auch in β-Stellung reaktionsfähig, so überrascht uns nicht, daß Diphenylthiocarbazon ein braunviolettes und Diphenylcarbazon ein blauviolettes Silbersalz bilden:

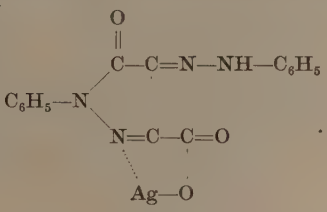




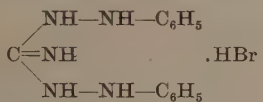
Auch Phenylhydrazonpyrazolon gibt ein zinnoberrotes Silbersalz



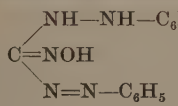
Das Silber ist möglicherweise an dem Sauerstoff der Carboxylgruppe gebunden:



Mit Rücksicht auf die Reaktionsveränderungen haben wir N—N′-Dianilinguanidin



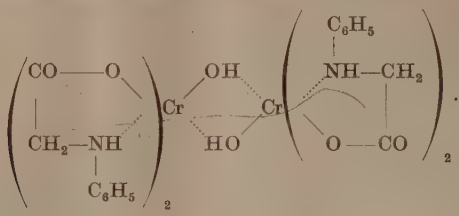
hergestellt und konnten zeigen, daß Silbersalze in saurer Lösung einen schwarzvioletten, Quecksilbersalze einen blaßvioletten, Bleisalze einen fleischorangefarbenen und Kupfersalze einen schwarzen Niederschlag geben. Es gelang uns bisher nicht, das entsprechende Oxim des Diphenylcarbazons



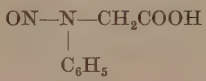
zu isolieren.

Reaktionsveränderungen und Salzbildung haben wir eingehender bei Glykokollderivaten studiert. Phenylglycin bildet komplexe Kupfersalze,

bei den Kobalt- und Chromsalzen konnten interessante komplexe Diolsalze der folgenden Zusammensetzung isoliert werden:



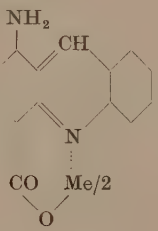
Nitrosophenylglycin



fällt nur die Mercurosalze aus (weißer kristalliner Niederschlag. Erfassungsgrenze 6,4 γ bei der Grenzverdünnung 1 : 4700).

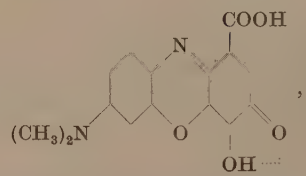
Phenylglycin-o-carbonsäure reagiert mit $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Interessant sind die normalen violetten Ferrikomplexe und die basischen Ol-salze. Es war nicht möglich, normale Kupfersalze zu isolieren, stets wurden nur Salze der Hexolsalztypen gefaßt.

1-Amino-4-acridin-carbonsäure



gibt keine typischen Reaktionen.

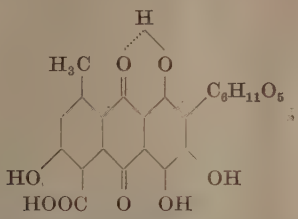
Gallocyanin



von *F. Pavelka*[1] zum Bleinachweis (blaue Verfärbung) empfohlen, ist im sauren Milieu ein geeignetes spezifisches Fällungsmittel für Antimonsalze (Mercurosalze scheiden Quecksilber aus, das Spuren des Gallocyanins adsorbiert).

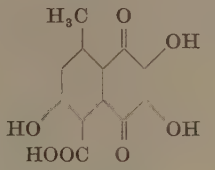
[1] *F. Pavelka*, Mikrochem. 7, 301 (1929).

Carminsäure



von *F. Pavelka* ebenfalls für den Bleinachweis empfohlen, stellt in sauren Lösungen ein selektives Reagens für Blei dar (erst nach einiger Zeit reagiert Kupfer; bei Antimonsalzen beobachtet man Hydrolyse).

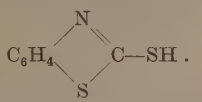
Von den anwesenden fünf salzbildenden Gruppen reagieren höchstens nur zwei bei der Bildung des Bleisalzes. Durch den Abbau der Carminsäure zum Carminazarin



verschwinden alle typischen Reaktionen.

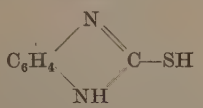
Hämatoxylin und Hämatein fällen die Mehrzahl der Kationen aus, die Reaktionen sind daher nicht spezifisch. Alle OH-Gruppen sind salzbildend.

Dr. *M. Kuraš* erzielte in Mitarbeit mit Prof. *G. Spacu* interessante analytische Erfolge beim Mercaptobenzthiazol



Die Ausfällungen des Kupfers (ein orangefarbiger Niederschlag), des Cadmiums (weißer N.), des Bleies (zitronengelber N.), des Thalliums (schwefelgelber N.), des Wismuts (chromgelber N.), des Goldes (gelblichweißer N.) sind quantitativ; es wurden auch Methoden zur quantitativen Fällung einzelner Kationen ausgearbeitet.

In letzter Zeit konnte Dr. *Kuraš* mit Erfolg analytische Methoden unter Benützung des Mercaptobenzimidazols



als Fällungsmittel ausarbeiten. Die Versuche mit Mercaptobenzoxazol sind noch nicht abgeschlossen.

Experimenteller Teil.

Tetramethylthiuramdisulfid („ttd")

$$(CH_3)_2N—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—S—S—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—N(CH_3)_2.$$

Dieses ist eine weiße pulverige Verbindung, die bei 146° schmilzt.

Gefunden: 11,49%, 11,59% N.

Berechnet für $C_6H_{12}S_4N_2$ („ttd"): 11,65% N.

Tetramethylthiuramdisulfid hat keine salzbildende Gruppe und kann deshalb nur Additionsverbindungen geben.

Das Kupferchlorid gibt mit Tetramethylthiuramdisulfid einen kristallinen Niederschlag; die Lösung ist olivgrün, die Kristalle sind dunkelgrünbraun bis schwarz.

Das Kobaltchlorid bildet einen schwarzen kristallinen Niederschlag, das Nickelchlorid gelbbraune, glänzende Schuppen.

In äquimolaren Verhältnissen gelang es uns nicht, diese schönen Kristalle zu bereiten, deshalb verwendeten wir stets einen Überschuß der betreffenden Salze.

Zu 0,2 g des „ttd" (in Aceton gelöst) wurde die alkoholische Lösung von 1 g Kupferchlorid zugegeben. Nach zwei Stunden wurden die entstandenen schwarzen, feinen Kristalle abgesaugt und auf der Tonplatte an der Luft getrocknet. F. P. 203°. Gefunden: 21,97% Cu, 6,86% N, 11,70% Cl, 30,41 %S, 8,36% H_2O (120°, 3 Std.).

Diese Verbindung verliert wahrscheinlich einen Teil ihres Wassers beim Übergang in das Oxyd, unter allfälliger Zersetzung. Berechnet für $4\,(CuCl \cdot OH) \cdot 3$ ttd: 21,45% Cu, 7,09% N, 11,96% Cl, 31,05% S;

$$Cu : N : Cl = 2 : 3 : 2.$$

Es bildete sich also eine Additionsverbindung von 3 Mol „ttd" mit 4 Mol basischem Kupfersalz, denn das „ttd" als Base verwandelt das Kupferchlorid in das basische Chloro-hydroxo-kupfersalz.

1 g kristallisiertes Nickelchlorid wurde in Aceton gelöst und dann eine Acetonlösung von 0,2 g „ttd" zugegeben. Nach längerer Zeit kristallisierte eine braune bis braungrüne Verbindung aus, die bei 139° schmilzt.

Gefunden: 14,60% Ni, 6,46% N, 8,04% Cl, 17,46% H_2O.

Berechnet für $3\,(NiCl \cdot OH) : 3$ ttd $\cdot 4\,H_2O$: 13,86% Ni, 6,67 %N, 8,37% Cl, 17,00% H_2O;

$$Ni : N : Cl = 1 : 2 : 1.$$

Zu 0,24 g „ttd" (in Aceton gelöst) wurde eine alkoholische Lösung von 0,675 g kristallisiertem Kobaltchlorid zugesetzt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün, nach 8 Stunden fielen schwarze Kriställchen aus, die nach dem Absaugen auf der Tonplatte an der Luft getrocknet wurden. F. P. 315 bis 320°.

Gefunden: 13,27% Co, 9,66% N, 43,72% S.
Berechnet für 2 ($Co^{II}O$)·3 ttd: 13,55% Co, 9,66% N, 44,17% S;

$$Co : N = 1 : 3.$$

Die Verbindung enthält kein Chlor. Sie wurde 3 Stunden bei 120° getrocknet und blieb gewichtskonstant.

Wahrscheinlich ist es möglich, dieselbe Verbindung auch aus Kobaltihydroxyd zu bereiten.

Frisch ausgefälltes und mit Wasserstoffperoxyd zubereitetes Kobaltihydroxyd wurde der Lösung des „ttd" in Aceton zugegeben. Nun wurde unter öfterem Umschütteln am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur 6 bis 8 Stunden erwärmt. In dieser Zeit löste sich der größte Anteil des Kobaltihydroxyds auf. Der nichtgelöste Rest wurde abfiltriert und das Filtrat über Nacht stehen gelassen. Es fielen glänzendschwarze Kristalle aus, die auf der Tonplatte an der Luft getrocknet wurden: Zersetzungspunkt 310 bis 315°.

Gefunden: 14,05% Co, 9,64% N.
Berechnet für 2 $[Co(OH)_3]$·3 ttd: 13,98% Co, 9,97% N.

Diese Verbindung könnte mit der ersten identisch oder aber eine Additionsverbindung des dreiwertigen Kobalts sein.

Tetramethylthiurammonosulfid („ttm"): $S[CS \cdot N(CH_3)_2]_2$.

1,3 g Kaliumcyanid wurden in geringster Menge Wasser gelöst. Nach Zusatz von 30 ccm Alkohol wurden 5,0 g Tetramethylthiuramdisulfid zugefügt und das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erwärmt. Das Disulfid löste sich langsam auf. Sogleich nach dem Mischen der Lösungen trat Gelb-, später Grünfärbung auf, bei langsamem Erwärmen ging die grüne Farbe in Gelbbraun über und allmählich bildeten sich gelbe Kristalle. Nach 24stündigem Stehen an der Luft wurden die gelben Nadeln abgesaugt und auf einer Tonplatte an der Luft getrocknet: Ausbeute 4,8 g Monosulfid. F. P. 104°. In Alkohol ist das „ttm" leicht löslich.[1]

Zu 1,08 g in 30 ccm Alkohol gelöstem Monosulfid wurde die alkoholische Lösung von 0,85 g Kupferchlorid zugegeben. Sogleich färbte sich die Lösung dunkelgrün und bald darauf fiel ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der durch längeres Stehen an der Luft getrocknet wurde und bei 204° schmolz. Ausbeute: 0,4 g.

Gefunden: 21,30% Cu, 6,57% N, 11,63% Cl, 23,09% S, 11,81% H_2O (120°, 3 Stunden).

Berechnet für $\{S[CS \cdot N(CH_3)_2]_2\}_3 \cdot 4Cu\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} \cdot 8H_2O$: 20,64% Cu, 6,82% N, 11,51% Cl, 23,40% S, 11,81% H_2O;

$$Cu : Cl : N = 2 : 2 : 3.$$

[1] *J. v. Braun* und *F. Stechele*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2275 (1903).

Das Tetramethylthiurammonosulfid wurde in Alkohol gelöst, dann frisch bereitetes Kobaltihydroxyd zugegeben. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler unter öfterem Umschütteln 6 Stunden erwärmt, der ungelöste Rest abfiltriert und das Filtrat 12 Stunden stehen gelassen. Es fielen dunkelgrüne Kristalle vom F. P. 315° aus. Wenn man das Filtrat bis zur Trockne eindampfte, fielen grüngefärbte Kriställchen des Monosulfids vom F. P. 106° aus.

Gefunden: 13,53% Co, 10,12% N, 33,58% S.

Berechnet für $2\,Co(OH)_3 \cdot 3$ ttm: 13,98% Co, 9,97% N, 34,22% S.

Die Versuche mit Nickelchlorid und Nickelhydroxyd ergaben keine positiven Resultate.

Kondensation des 2-Thiohydantoins mit Nitrosodiphenylamin.

Äquivalente Mengen des 2-Thiohydantoins (1,2 g) und des Nitrosodiphenylamins (2,0 g) wurden in 40 ccm siedendem, absolutem Alkohol gelöst und 0,3 g Natriumhydroxyd, in 10 ccm Alkohol gelöst, zugefügt. Das Gemisch wurde erkalten gelassen und mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3) bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert. Beim Einengen zur Hälfte wurden seidenglänzende, dunkelbraunrote Nädelchen erhalten. F. P. über 350°.

Gefunden: 18,25% N.

Berechnet für $C_{15}H_{12}ON_4S$: 18,92% N.

Die Reaktionen der $^1/_{200}$ n-alkoholischen Lösung in saurem Milieu: Mit Silbernitrat: Violettroter, später schwarzvioletter Niederschlag; mit Mercuronitrat: roter, später orangeroter Niederschlag; mit Mercurinitrat: ziegelroter, später orangefarbener Niederschlag; mit Bleiacetat: violettroter Niederschlag; mit Kupfersulfat: dunkelblauer Niederschlag.

Silbersalz: 0,10 g des Kondensationsproduktes wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit 15 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung versetzt. Der entstandene violettrote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Das lufttrockene schwarze Pulver zersetzt sich bei 102°.

Gefunden: 59,13% Ag, 7,88% N.

Berechnet für $C_{15}H_{10}ON_4SAg_2 \cdot Ag_2O$: 58,18% Ag, 7,55% N;

$$Ag : N = 1 : 1.$$

Erfassungsgrenze 0,2 γ; Grenzverdünnung 1 : 100000.

Kondensation des Rhodanins mit Nitrosodiphenylamin.

Diese wurde analog ausgeführt. Das erhaltene braunschwarze Kondensationsprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und enthielt 2 Mol Kristallaceton. F. P. um 50°.

Gefunden: 14,22, 14,50% S, 9,36% N.

Berechnet für $C_{15}H_{11}ON_3S_2 \cdot (Aceton)_2 \cdot H_2O$: 14,30% S, 9,37% N;
S : N = 1 : 1,5.

Reaktionen der $^1/_{200}$ n-alkoholischen Lösung des Kondensationsproduktes in saurem Milieu: Mit Silbernitrat: braunroter Niederschlag; mit Mercuronitrat: brauner, später schmutzigbrauner Niederschlag; mit Mercurinitrat: brauner Niederschlag; mit Bleiacetat: ziegelbrauner Niederschlag; mit Kupferacetat schwarzbrauner, später schwarzer Niederschlag.

Zusammenfassung.

Es wird die Bedeutung der inneren Komplexsalze für die analytische Chemie betont und auf die gleichzeitige Anwesenheit der salzbildenden Gruppen: —OH, —SH, —$\overset{|}{N}$H, =NOH, —CO_2H, —SO_2H, —SO_3H und der komplexbildenden Gruppen: —$\overset{|}{C}$=O, —$\overset{|}{C}$=S, —NH_2, =NOH, —NO, —NO_2 hingewiesen.

Auf Grund der maßgebenden Arbeiten von *F. Feigl* wird über bestimmte Gesetzmäßigkeiten gewisser Atomgruppen in ihrer Verwendung zur Bildung der inneren Komplexsalze berichtet.

Voraussagen über analytische Reaktionen werden einerseits durch mangelhafte, anderseits durch fehlerhafte Angaben der Literatur erschwert. Die fehlerhaften Angaben der älteren Literatur führen zu Irrtümern, wie an den Beispielen der Dithiocarbaminsäure, des Thiuramsulfids und der Rhodanessigsäure dargelegt wird.

Thiuramsulfid $S(CSNH_2)_2$ existiert nicht, die beschriebenen Verbindungen entsprechen den Salzen der Dithiocarbaminsäure NH_2CS_2H, deren Eigenschaften ebenfalls falsch angegeben sind. Das Nickelsalz der Dithiocarbaminsäure ist olivgrün und das in der Literatur beschriebene rote Nickelsalz entspricht dem trithiokohlensauren Nickelsalz, das 3 Mol Ammoniak addiert: $NiCS_3 \cdot 3\,NH_3$.

Am Beispiel des Tetramethylthiuramdisulfids $(CH_3)_2N$—CS—S—S—CS—$N(CH_3)_2$ wird gezeigt, daß keine Salzbildung vorliegen kann und die entsprechenden Verbindungen Additionsprodukte darstellen. Das von *P. Claësson* beschriebene Cuprosalz der Thioglykolsäure wird als Cuprocuprisalz Cu^I—S—CH_2—$COOCu^{II}$—OH + 5 H_2O charakterisiert.

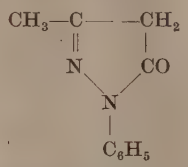
Die Reaktionen, Salzbildung und die Konstitution der inneren Komplexsalze der Thioglykolsäure, der Isonitrosothioglykolsäure

$$HS—C(=NOH)—COOH,$$

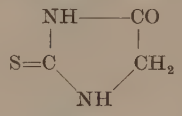
des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins

$$HN=C(NOH)—S—CO—NH$$

und der Verlauf einzelner analytischer Reaktionen werden näher besprochen. Beim Phenyl-methyl-pyrazolon

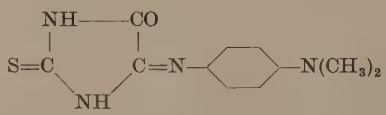


wird die Bewertung älterer Literatur erwähnt und ein Salz des zweiwertigen Silbers beschrieben. Die neuesten Resultate der reaktionsfähigen silberspezifischen Gruppe werden in besonderer Berücksichtigung der Kondensationsprodukte des 2-Thiohydantoins



und der sog. Azomethine dargelegt.

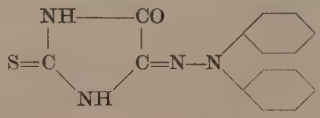
2-Thiohydantoin gibt mit Silbernitrat einen violettrosafarbenen Niederschlag. Sein Kondensationsprodukt mit p-Nitroso-dimethylanilin



bildet mit Silbernitrat einen violetten Niederschlag (Erfassungsgrenze 1,2 γ Ag), mit Quecksilbersalzen einen blauen Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,2 γ Hg), mit Kupfersalzen einen schwarzvioletten Niederschlag. Bleisalze reagieren nicht.

Das Kondensationsprodukt von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit 2-Thiohydantoin gibt mit Silbernitrat einen orangeroten Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,9 γ, Grenzkonzentration 1 : 27700), mit Mercurosalzen einen zinnoberroten Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,5 γ, Grenzkonzentration 1 : 50000), mit Mercurisalzen einen carminroten Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,2 γ, Grenzkonzentration 1 : 110000); Kupfersalze bilden erst später einen braunen Niederschlag. Bleisalze reagieren nicht.

Das Kondensationsprodukt mit Nitrosodiphenylamin



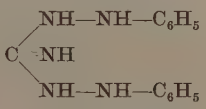
gibt mit Silber-Ion einen violettroten Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,2 γ, Grenzkonzentration 1 : 100000), mit Mercuro-Ion einen roten Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,4 γ, Grenzkonzentration 1 : 50000), mit Cupri-Ion einen dunkelblauen Niederschlag (Erfassungsgrenze 0,6 γ, Grenzkonzentration 1 : 33000); Bleisalze bilden einen violettroten Niederschlag.

Der Effekt der Beschwerung und Substitution bei den Reaktionen und der Salzbildung wird beim Glycin, Phenylglycin, Nitrosophenylglycin und der Aminoacridincarbonsäure besprochen.

Beim Phenylglycin konnten interessante Diol-salze gefaßt werden, beim Nitrosophenylglycin wurde die spezifische Ausfällung der Mercurosalze festgestellt.

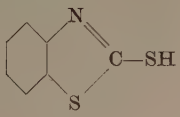
1-Amino-4-acridincarbonsäure ist in analytischer Hinsicht wertlos.

Reaktionen des Dianilinguanidins

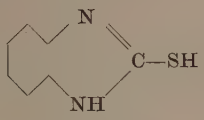


werden erwähnt. (Silbersalze geben in saurer Lösung einen schwarzvioletten, Bleisalze einen orangefarbenen und Kupfersalze einen schwarzen Niederschlag.)

Beim Gallocyanin wurde selektive Affinität zum Antimon in saurer Lösung festgestellt. Ferner werden die Reaktionen der Carminsäure, des Carminazarins, des Hämatoxylins und des Hämateins besprochen. Mit den praktischen Resultaten von Dr. *M. Kuraš* beim Mercaptobenzthiazol



und Mercaptobenzimidazol



wurde der Vortrag abgeschlossen.

Summary (*L*).

The great significance of internal complex salts for analytical chemistry is stressed, and attention is drawn upon the simultaneous presence of salt forming groups: —OH, —SH, —$\overset{|}{N}$H, =NOH, —CO_2H, —SO_2H, —SO_3H, and groups liable to build complex: —$\overset{|}{C}$=O, —$\overset{|}{C}$=S, —NH_2, =NOH, —NO, —NO_2.

On the basis of *Feigl's* important work, general rules regarding certain atomic groups and their utilization in internal complex salts are reported.

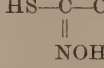
Analytical reactions are difficult to foresee, either on account of deficient or erroneous literary informations. Erroneous informations from the old literature led to errors such as those explained about dithiocarbaminic acid, sulfide of thiurame (Thiuramdisulfid) and rhodanacetic acid.

Thiurame sulfide $S(CSNH_2)_2$ does not exist, the substances described as such correspond to the salts of dithiocarbaminic acid NH_2CS_2H, whose properties are also erroneously described. The nickel salt of the dithiocarbaminic acid is olive green, whereas the red nickel salt which is described in the literature corresponds to the nickel salt of the trithiocarbonic acid having fixed three molecules of ammonia: $NiCS_3 \cdot 3\,NH_3$.

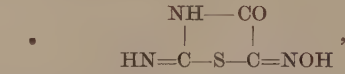
About tetramethylthiurame disulfide $(CH_3)_2N{-}CS{-}S{-}S{-}CS{-}N(CH_3)_2$ it is pointed out that any salt formation is excluded and that the corresponding substances are addition products. The cuprous salt of thioglycolic acid described by *P. Claësson* was characterised as the cupric-cuprous salt:

$$Cu^{I}{-}S{-}CH_2{-}COOCu^{II}{-}OH + 5\,H_2O.$$

Reactions, salt building and internal complex salts of thioglycolic acid, isonitrosothioglycolic acid:

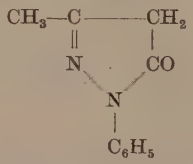


isonitroso-pseudo-thiohydantoine

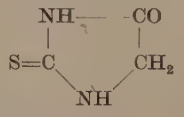


and the evolution of a few analytical reactions are discussed in detail.

The old literature about phenyl-methyl-pyrazolone



is mentioned and a salt of the bivalent silver is described. The latest results about the reactivity of silver specific groups are particularly exposed about the condensation products of 2-thiohydantoine

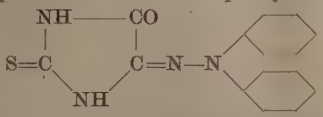


and the so called azomethines.

2-thiohydantoine gives a rose violet precipitate with silver nitrate. Its condensation product with p-nitroso-dimethylaniline gives a violet precipitate with silver nitrate (limit of identification 1,2 γ Ag), a blue one with mercury salts (limit of identification 0,2 γ Hg), a blackviolet one with copper salts. Lead salts do not react.

The product resulting of condensation between p-dimethylaminobenzaldehyde and 2-thiohydantoine gives an orange red precipitate with silver nitrate (limit of identification 0,9 γ, limiting concentration 1 : 27 700), a cinnabar precipitate with mercurous salts (limit of identification 0,5 γ, limiting concentration 1 : 50 000), mercuric salts give a carmine red precipitate (limit of identification 0,2 γ, limiting concentration 1 : 110 000). Copper salts yield a brown precipitate but later on. Lead salts do not react.

The condensation product with nitrosodiphenylamine

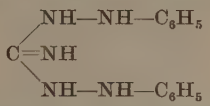


precipitates with silver ion in red violet (limit of identification 0,2 γ, limiting concentration 1 : 100 000), with mercurous ion it precipitates in red (limit of identification 0,4 γ, limiting concentration 1 : 50 000), with cupric ion, it precipitates in dark blue (limit of identification 0,6 γ, limiting concentration 1 : 33 000); with lead salts the colour of the precipitate is red violet.

At the same time, the effect of substitution on the reaction and the formation of salts is discussed with glycine, phenylglycine, nitrosophenylglycine, and aminoacridine carbonic acid.

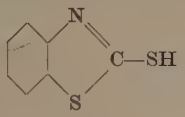
Interesting diol-salts appeared with phenylglycine; nitrosophenylglycine has specific effect on the precipitation of mercurous salts.

1-amino-4-acridine carbonic acid has no analytical value. Reactions of dianiline guanidine:

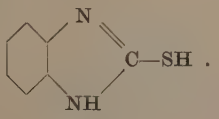


are mentioned. It precipitates with silver salts in acid solution in black violet, with lead salts in orange, and with copper salts in black. The selective affinity of gallocyanine for antimony in acid solution could be pointed out. The reactions of carminic acid, carmine azarine, haematoxyline, and hematein are also discussed.

The report ends with the practical results of Dr. *M. Kuraš* on mercaptobenzthiazol



and mercaptobenzimidazol



Résumé (*L*).

On souligne l'importance des sels complexes internes pour la chimie analytique et l'attention est attirée sur la présence simultanée des groupes salifiables: —OH, —SH, —NH, =NOH, —CO_2H, —SO_2H, —SO_3H et des

groupes susceptibles de former des complexes: $-\overset{|}{C}=O$, $-\overset{|}{C}=S$, $-NH_2$, $=NOH$, $-NO$, NO_2.

Sur la base des travaux importants de *F. Feigl*, il est énoncé quelques lois relatives à des groupes atomiques et leur intervention dans la formation de sels complexes internes.

Des prévisions sur les réactions analytiques sont rendues difficiles par suite de carence et aussi de renseignements erronés de la littérature. Les renseignements erronés de l'ancienne littérature ont conduit à des erreurs du genre de celles exposées à propos de l'acide dithiocarbaminique, du sulfure de thiurame (Thiuramsulfid) et de l'acide rhodanacétique. Le sulfure de thiurame $S(CSNH_2)_2$ n'existe pas, les combinaisons décrites correspondant aux sels de l'acide dithiocarbamique dont les propriétés sont également décrites erronément. Le sel de nickel de l'acide dithiocarbaminique est vert olive et le sel rouge de nickel décrit dans la littérature à ce propos correspond au sel de nickel de l'acide trithiocarbonique, qui a fixé trois molécules d'ammoniaque: $NiCS_3 \cdot 3\,NH_3$.

A propos du disulfure de tétraméthylthiurame il a été montré qu'aucune salification ne peut avoir lieu et que les combinaisons correspondantes sont des produits d'addition. Le sel cuivreux de l'acide thioglycolique décrit par *P. Claësson* a été caractérisé comme étant le sel cuivreux-cuivrique:

$$Cu^{I}—S—CH_2—COOCu^{II}—OH + 5\,H_2O.$$

Les réactions, les formations de sels et la constitution des sels complexes internes de l'acide thioglycolique, de l'acide isonitrosothioglycolique

$$HS—\underset{\|}{\overset{}{C}}—COOH,$$
$$NOH$$

de l'isonitroso-pseudo-thiohydantoine

$$\begin{array}{c} NH—CO \\ | \quad\quad | \\ HN=C—S—C=NOH \end{array}$$

ainsi que l'évolution de quelques réactions analytiques font l'objet d'une discussion ultérieure.

A propos de la phényl-méthyl-pyrazolone

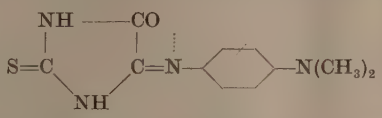
$$\begin{array}{c} CH_3—\overset{\|}{C}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad N\quad\quad CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagdown\quad\diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \end{array},$$

l'ancienne littérature est mentionnée et il est décrit un sel d'argent bivalent. Les résultats les plus récents relatifs aux groupes qui ont une aptitude réactionnelle spécifique vis-à-vis de l'argent sont exposés en tenant plus particulièrement compte des produits de condensation de la 2-thiohydantoine

$$\begin{array}{c} NH\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-CO \\ | \quad\quad\quad | \\ S=C\quad\quad CH_2 \\ \quad\diagdown\quad\diagup \\ \quad\quad NH \end{array}$$

ainsi que des soi disant azométhines.

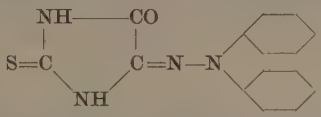
La 2-thiohydantoine donne avec le nitrate d'argent un précipité d'un rose violet. Son produit de condensation avec la p. nitroso diméthylaniline



forme avec le nitrate d'argent un précipité violet (limite de perceptibilité 1,2 gamma Ag), avec les sels de mercure un précipité bleu (limite de perceptibilité 0,2 gamma Hg), avec les sels de cuivre un précipité noir-violacé. Les sels de plomb ne réagissent pas.

Le produit de condensation de la diméthylaminobenzaldéhyde avec la 2-thiohydantoine, donne avec le nitrate d'argent un précipité rouge orangé (limite de perceptibilité 0,9 gamma Ag, limite de sensibilité 1 : 27700), avec les sels mercureux il se forme un précipité rouge cinabre (limite de perceptibilité 0,5 gamma, limite de sensibilité 1 : 50000), avec les sels mercuriques le précipité est rouge carmin (limite de perceptibilité 0,2 gamma, limite de sensibilité 1 : 110000). Les sels de cuivre font tardivement un précipité brun. Les sels de plomb ne réagissent pas.

Le produit de condensation avec la nitrosodiphénylamine



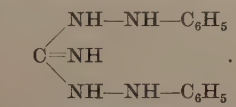
donne avec l'ion argent un précipité rouge violet (limite de perceptibilité 0,2 gamma, limite de sensibilité 1 : 100000), avec l'ion mercureux il se forme un précipité rouge (limite de perceptibilité 0,4 gamma, limite de sensibilité 1 : 50000), l'ion cuivrique donne un précipité bleu foncé (limite de perceptibilité 0,6 gamma, limite de sensibilité 1 : 33000); les sels de plomb forment un précipité rouge violacé.

L'effet de l'alourdissement et de la substitution sur les réactions et la formation de sels est discuté à propos du glycocole, du phénylglycocole, du nitrosophénylglycocole et de l'acide amino acridine carbonique.

Avec le phénylglycocole il a pu être saisi d'intéressants sels de diols, le nitrosophénylglycocole constitue un réactif spécifique pour la précipitation des sels mercureux.

L'acide 1-amino-4-acridine carbonique est sans intérêt du point de vue analytique.

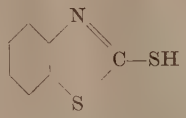
Sont encore mentionnées des réactions de la dianiline guanidine



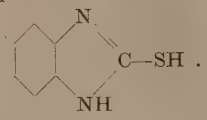
Les sels d'argent donnent en solution acide un précipité noir violacé, les sels de plomb donnent un précipité orangé et les sels de cuivre un précipité noir.

La gallocyanine a permis de fixer l'affinité sélective vis-à-vis de l'antimoine en solution acide. De plus, sont discutées les réactions de l'acide carminique, de la carminazarine, de l'hématoxyline et de l'hématéine. La communication

se termine par les résultats pratiques du Dr. *M. Kuraš* à l'aide de mercaptobenzthiazol



et de mercaptobenzimidazol



Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.

Eine Vorrichtung zur Untersuchung flüchtiger und flüssiger Substanzen auf dem Mikroschmelzpunktapparat.

Von

R. Fischer.

(Eingelangt am 14. Dezember 1939.)

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes auf dem Mikroschmelzpunktapparat nach *L. Kofler*[1] liegt die zu untersuchende Substanz auf einem Objektträger und ist mit einem Deckglas bedeckt. Bei stark flüchtigen und zugleich hoch schmelzenden Substanzen kommt es häufig vor, daß die ganze Menge vor dem Erreichen des Schmelzpunktes wegsublimiert. Dadurch ist eine Schmelzpunktbestimmung unmöglich. Eine weitere Anzahl von Substanzen läßt sich wohl schmelzen, jedoch ist die Bestimmung des Brechungsindex *(Kofler)*[2] wegen der Flüchtigkeit nicht durchführbar.

Zur Vermeidung dieser Übelstände wurde eine Mikroküvette hergestellt, die zur Aufnahme der zu schmelzenden Substanz dient. Es handelt sich um ein dünnwandiges, 6 cm langes Röhrchen von 2 bis 2,3 mm Durchmesser, das auf einer Länge von 3 cm flachgedrückt und in diesem Teil außen 3 mm breit und etwa 1 mm dick ist. Das Lumen ist entsprechend diesen Ausmaßen etwa 1,5 mm breit und 0,2 bis 0,3 mm hoch. Am Ende des flachgedrückten Teiles ist das Röhrchen zugeschmolzen, am anderen Ende ist es offen. Man füllt eine geringe Menge Substanz in das Röhrchen und läßt es, wie beim Füllen eines gewöhnlichen Schmelzpunktröhrchens, durch ein 1 m langes Glasrohr auf eine Unterlage fallen, so daß sich einige Körnchen (grobkörniges Material muß vorher etwas zerdrückt werden) im unteren Teil der flachgedrückten Hälfte befinden. Dann schmelzt man an einem Mikroflämmchen dort ab, wo der flachgedrückte in den runden Teil des Röhrchens übergeht. Vorher entfernt man die an der zu erhitzenden Stelle anhaftenden Pulverpartikelchen. Durch rasches Ausziehen vermeidet man eine Verdickung

[1] *L. Kofler*, Mikrochem. **15**, 242 (1934). — *L.* und *A. Kofler*, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien und Leipzig 1936.

[2] *L. Kofler*, im Druck.

des Glases. Bei niedrig schmelzenden Verbindungen, z. B. Menthol, empfiehlt es sich, den die Substanz beinhaltenden Teil des Röhrchens mit einem feuchten Filtrierpapier zu umwickeln. Auf diese Weise ist die sog. Mikroküvette (nunmehr 3 cm lang, 3 mm breit und 1 mm hoch) für die Schmelzpunktmikrobestimmung vorbereitet.

Die Mikroküvette wird auf den Mikroschmelzpunktapparat gelegt, und zwar so, daß ein Teil der Kristalle an der dem Objektiv des Mikroskops zugewendeten Seite haftet. Zur besseren Wärmeübertragung bedient man sich eines aus Metall (Messing, Aluminium) gefertigten 1,5 bis 2 mm dicken, rechteckigen Plättchens von den Maßen eines halbierten Normalobjektträgers (26 × 38 mm), das einen Schlitz besitzt. Dieser ist 24 mm lang und 3 mm breit und beginnt, parallel zur Längskante verlaufend, in der Mitte der einen Schmalseite des Plättchens. Man bringt nun die Mikroküvette in den Schlitz des auf der Heizplatte liegenden Metallplättchens und bestimmt dann in normaler Weise den Schmelzpunkt, wobei man knapp vor dem zu erwartenden Schmelzpunkt vorsichtig erhitzt. Gewertet wird das Schmelzen der an der oberen Glaswandung der Mikroküvette haftenden Kristalle, die unten liegenden schmelzen etwas tiefer.

Die Selbstherstellung solcher Mikroküvetten geschieht, falls man es nicht vorzieht, diese käuflich zu erwerben,[1] in folgender Weise:

Man hält in die entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners ein längeres Stück eines im Inneren sorgfältig gereinigten, unten zugeschmolzenen 2 bis 2,3 mm dicken Glasrohres, erwärmt bis zum Erweichen und drückt dann mit einer Quetschvorrichtung aus Stahlblech oder einer entsprechend hergerichteten Flachzange das erweichte Rohr zusammen, wobei auch das Instrument selbst erhitzt werden soll. Die Länge dieser Quetschvorrichtung muß mindestens 3 cm betragen. Durch Anbringen einer schmalen Leiste aus Metall von 0,8 bis 1 mm Dicke wird bewirkt, daß die beiden Flächen nur bis zu einem Abstand von etwa 1 mm einander genähert werden, so daß die Mikroküvette jedesmal die gleiche Dicke aufweist. Wesentlich ist, daß das Zusammendrücken im richtigen Augenblick des Erweichens mit erhitztem Instrument und rasch erfolgen soll, damit sich an den beiden Flächen der Küvette keine Rinnen und Wülste als Zeichen vorzeitiger Abkühlung bilden. Nach erfolgtem Zusammendrücken muß augenblicklich ausgelassen werden, damit durch die Einwirkung des doch wesentlich kühleren Metalls keine Spannungen im Glas entstehen, was ein späteres Springen bei der Weiterbehandlung verursachen könnte. Die Stärke des Kapillarrohres zur Herstellung der Mikroküvette wurde gewählt, weil solche Rohre mit gleichbleibender Dicke und Lumen im Handel regelmäßig erhältlich sind und sich beim Zusammendrücken auf 1 mm immer gleich breite Mikroküvetten ergeben. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß verschiedene Bearbeiter gleichmäßiges Material zur Hand haben. Die Breite des brauchbaren Gesichtsfeldes der Mikroküvette beträgt etwa 1,5 mm und entspricht ungefähr dem Gesichtsfeld des Objektivs, das für den Mikroschmelzpunktapparat verwendet

[1] Die Mikroküvetten sind bei der Firma Wagner & Munz, München 2 NW, Karlstraße 43, erhältlich.

wird. Da das gewöhnliche Biegeglas durch Alkaliabgabe die eingeschlossene Substanz zuweilen verändert, empfiehlt es sich bei alkaliempfindlichen Körpern Jenaer Fiolaxglas zu verwenden, da auch aus dieser Glassorte Röhrchen der geforderten Dimension im Handel sind.[1]

Das wesentliche an dieser Mikroküvette ist, daß die beiden Flächen annähernd planparallel sind, und zwar besonders die obere, um eine ungestörte, nicht verzerrte Betrachtung der eingeschlossenen Kristalle unter dem Mikroskop zu ermöglichen. Die untere Fläche soll glatt sein, um die Wärme gleichmäßig von der Heizplatte auf die Küvette zu übertragen. Das erwähnte Fiolaxglas liefert in dieser Hinsicht völlig zufriedenstellende Mikroküvetten. Nach erfolgter Füllung soll die Mikroküvette zur Entfernung der die mikroskopische Beobachtung störenden Fingerabdrücke mit einer Spur Alkohol gereinigt werden.

Die Mikroküvette wurde vorerst einer genauen Prüfung unterzogen, ob sie auf dem Mikroschmelzpunktapparat richtige Werte liefert. Diesbezügliche Versuche mit scharf schmelzenden Substanzen fielen zur Zufriedenheit aus, es konnten keine Differenzen gefunden werden. Eine befriedigende Genauigkeit ließ sich auch dann erzielen, wenn gewöhnliche runde Schmelzpunktskapillaren in den Schlitz eines Metallplättchens, der allerdings dann nur 1,7 mm breit war, eingelegt wurden. In diesem Falle deckt man ein Deckglas darüber. Die optischen Verhältnisse sind natürlich recht ungünstig, da die Kristalle durch die Rundung der Kapillare verzerrt erscheinen. Der Schmelzpunkt läßt sich gerade noch beobachten. Die Erkennung von Details und eine Bestimmung des Brechungsindex sind jedoch kaum möglich. Schließlich kann man bei besonders geringen Substanzmengen Kapillaren von 1 mm Durchmesser nehmen, diese auf eine Breite von 1,7 mm zusammenquetschen und dafür ein Metallplättchen mit entsprechendem Schlitz verwenden. Das Gesichtsfeld ist naturgemäß kleiner.

Verwendung fand die Mikroküvette zunächst zur Bestimmung des Schmelzpunktes leicht flüchtiger Substanzen, wie z. B. Kampfer, Hexachloräthan, Phthalsäure, Hexachlorbenzol, Coffein, 1,4-Chlorbenzoësäure, Dibrombernsteinsäure, Anthrachinon, Fumarsäure, Chloranil, Theobromin, Dimethylglyoxim. Es gelingt beim Schmelzpunkt dieser Substanzen zumeist, ein sog. Gleichgewicht zu erzielen *(Kofler)*.[2] Man gelangt nämlich bei Bestimmung des Schmelzpunktes durch langsame Zufuhr der Wärme zu einer Temperatur, bei der sich die feste und flüssige Phase das Gleichgewicht halten. Durch geringfügige Änderung in der Wärmeversorgung erzielt man ein Wachsen oder Schwinden der Kristalle. Die Temperaturänderung, die das bewirkt, beträgt oft nur zwei bis drei Zehntelgrade. Auf diesem Wege lassen sich Schmelzpunkte besonders genau bestimmen und die im Schmelztropfen wachsenden Kristalle beschreiben. Voraussetzung ist allerdings, daß die verwendete Substanz

[1] Schott und Gen., Jena.
[2] S. Fußnote 2, S. 173.

ohne Zersetzung schmilzt und genügende Kristallisationstendenz zeigt. Dieser Vorgang, das Gleichgewicht, läßt sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zwischen Objektträger und Deckglas nicht beobachten, wenn stark flüchtige Substanzen vorliegen.

Auch die Bestimmung des Mischschmelzpunktes läßt sich einwandfrei durchführen.

Zur Identifizierung organischer Substanzen bestimmt *Kofler*[1] außer dem Mikroschmelzpunkt noch den *Brechungsindex* der geschmolzenen Kristalle. Man setzt hierbei den zu schmelzenden Kristallen Glaspulver mit bekanntem Brechungsexponenten zu, schmelzt wie gewöhnlich und erhitzt hierauf weiter. Es wird dann die Temperatur, bei der die Glassplitter in der Schmelze unsichtbar werden, also den gleichen Index besitzen, als Kriterium herangezogen. Gearbeitet wird mit einem Rotfilter bestimmter Durchlässigkeit.[2] Liegt ein flüchtiger Körper vor, dann kann es passieren, daß während der Bestimmung zwischen Objektträger und Deckglas die Substanz wegsublimiert, bevor die Gleichheit der Indizes erreicht ist. Auch in diesem Falle beseitigt die Mikroküvette die Schwierigkeiten. Man füllt zuerst das Glaspulver und dann die Substanz ein, schmelzt zu und kann dann, solange es nötig ist, das Erhitzen fortsetzen.

Außer dem genannten Verwendungszweck ergeben sich, was allein die Schmelzpunktmikrobestimmung betrifft, noch andere Möglichkeiten.

1. Die zu untersuchende Substanz kann noch, in der Mikroküvette befindlich, im Vakuum getrocknet werden, was besonders für niedrig schmelzende und stark hygroskopische Substanzen in Frage kommt. Man kann ohne weiteres an der laufenden Vakuumpumpe abschmelzen, ohne daß sich an der Manipulation etwas ändert.

2. Fürchtet man bei der Schmelzpunktbestimmung die Einwirkung von Sauerstoff und ist Vakuum nicht erwünscht, dann kann man auch in Stickstoffatmosphäre arbeiten, indem man mit Hilfe eines Dreiweghahnes Stickstoff einleitet und evakuiert und diesen Vorgang mehrmals wiederholt. Auf diese Weise wird die gesamte Luft durch Stickstoff ersetzt.

Ferner dürfte sich die Mikroküvette zur Untersuchung von explosiblen flüchtigen Substanzen, z. B. Acetonperoxyd, und Kampfstoffen eignen.

An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, daß man bei der Bestimmung kristallwasserhaltiger Körper unter Umständen andere Ergebnisse erhält als bei der üblichen Schmelzpunktmikrobestimmung. Aus der ge-

[1] *L. Kofler* und *H. Rueß*, Chem. d. Erde **11**, 590 (1938). — *L. Kofler*, Angew. Chemie **51**, 703 (1938).

[2] Dieses Rotfilter, passend in den Blauglashalter des Mikroskops, ist bei der Firma Wagner & Munz, München 2 NW, Karlstraße 43, erhältlich.

schlossenen Mikroküvette kann das von den Kristallen entbundene Wasser nicht entweichen und beeinflußt den Schmelzpunkt sowohl der wasserhaltigen als auch der „wasserfreien" Substanz. Man wird in diesen Fällen wohl den Schmelzpunkt der wasserhaltigen Form gut, vielleicht besser erkennen als auf dem Objektträger. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz jedoch wird wegen des vorhandenen Wasserdampfes unscharf sein. Entscheidend ist hier die Frage des Verhältnisses zwischen der Wassermenge und dem zur Verfügung stehenden Luftraum. Falls eine genügende Menge Substanz Verwendung fand, läßt sich nach dem Entweichen der Flüssigkeit aus dem Kristall (Wasser, gegebenenfalls Alkohol oder Aceton) oder nach dem Schmelzen die Identität der Flüssigkeit nach erfolgtem Öffnen der Mikroküvette mit Hilfe einer entsprechenden Reaktion leicht feststellen. Im allgemeinen läßt sich über das Verhalten kristallwasserhaltiger Substanzen in der Mikroküvette keine Voraussage machen.

Schließlich sei in diesem Zusammenhange noch erwähnt, daß auch im Anschluß an Reaktionen im Kapillarröhrchen, wie sie zur Identifizierung organischer Körper, wie z. B. der Monosaccharide (s. *R. Fischer* und *W. Paulus*[1]), Anwendung finden, die Schmelzpunktmikrobestimmung in der Küvette durchgeführt werden kann. Zur Anstellung der Reaktion benutzt man statt einer gewöhnlichen Kapillare die Mikroküvette, deren zylindrischer Teil auf etwa 10 cm verlängert ist, und läßt darin nach dem Zuschmelzen die Reaktion ablaufen. Es wird dann zentrifugiert, abgesaugt, gewaschen, gegebenenfalls umkristallisiert. Zum Schluß zentrifugiert man die in der Flüssigkeit suspendierten Kristalle in den flachgedrückten Teil der Mikroküvette ab, entfernt die Flüssigkeit, trocknet im Vakuum und bestimmt dann den Mikroschmelzpunkt.

Abgesehen von der Schmelzpunktmikrobestimmung läßt sich die Mikroküvette noch zur Bestimmung des Brechungsindex benutzen, und zwar:

1. Zur Bestimmung des Brechungsindex von Flüssigkeiten, insbesondere organischer Natur.

2. Zur Bestimmung des Brechungsindex von Mineralien.

Ad 1. Man bringt hierzu etwa 2 ccm Flüssigkeit mit einer Spur eines Glas- oder Mineralpulvers von bestimmtem Brechungsindex in die Mikroküvette. Nach dem Einbringen des Glases erhitzt man die Mikroküvette dort, wo der flachgedrückte Teil in den zylindrischen übergeht, über einem Mikrobrenner, besser noch einer kleinen Spiritusflamme, und zieht etwa 1 cm zu einer dünnen Kapillare aus, die für Flüssigkeit noch durchgängig sein muß. Der zylindrische Teil der Mikroküvette wird bis auf einen Rest von 1 cm Länge abgeschnitten, so daß ein Trichterchen

[1] *R. Fischer* und *W. Paulus*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **173**, 83 (1935).

entsteht. In dieses bringt man die zu prüfende Flüssigkeit und zentrifugiert 30 Sekunden in einer Handzentrifuge. Es befindet sich dann die gesamte Flüssigkeit in der Mikroküvette. Es empfiehlt sich von vornherein, nur so viel Flüssigkeit zu verwenden, daß die Mikroküvette zu etwa $^1/_2$ oder $^1/_3$ gefüllt ist und sich in dem verengten kapillaren Teil keine Flüssigkeit mehr befindet. Man vertreibt dann durch schwaches Erwärmen allfällige Flüssigkeitsreste aus der Kapillare und schmelzt hierauf rasch auf einem Mikroflämmchen ab, wobei man bei leicht flüchtigen Flüssigkeiten die Mikroküvette mit einem angefeuchteten Filtrierpapier umfaßt oder mit Hilfe einer Pinzette in ein volles Becherglas mit kaltem Wasser taucht und durch Berühren mit der Mikroflamme von der Seite her abschmelzt. Das Einfüllen der Flüssigkeit kann auch erfolgen, indem man nach Beschickung mit dem Glaspulver, wie oben beschrieben, zu einer Kapillare auszieht, diese jedoch in der Mitte abbricht und die Spitze nach mäßigem Erwärmen der Mikroküvette in einen Tropfen des Untersuchungsmaterials einsenkt. Die beim Abkühlen der Mikroküvette sich zusammenziehende Luft saugt eine geringe Menge der Flüssigkeit ein. Man zentrifugiert und schmelzt wie üblich ab. Bei richtiger Wahl des Glases oder Mineralpulvers erreicht man einen Temperaturpunkt, bei dem Glas und Flüssigkeit gleichen Index besitzen.

Auf diesem Wege lassen sich organische Flüssigkeiten einwandfrei identifizieren, wenn man außerdem noch den Siedepunkt bestimmt. In beiden Fällen wird nur eine sehr geringe Substanzmenge verbraucht. Zur Identifizierung organischer Substanzen durch Bestimmung des Brechungsindex der Schmelze *(Kofler)*[1] existiert eine Skala von 24 Glaspulvern.[2] Ein Teil dieser Glaspulver findet für den genannten Zweck Verwendung; da jedoch eine Anzahl von Flüssigkeiten einen Index besitzt, der außerhalb der Indizes der *Kofler*schen Reihe liegt, müssen für die organischen Flüssigkeiten noch andere Glaspulver herangezogen werden. In der von *G. Linck* und *E. Köhler*[3] beschriebenen Skala von Glaspulvern[4] finden sich für diesen Zweck brauchbare Gläser. Außerdem wurden noch andere isotrope Verbindungen, z. B. Kryolith, ausgewählt, so daß mit etwa acht Substanzen ein Intervall von 1,32 bis 1,9 umspannt werden kann.

Vor dem Einschließen des Glases mit der Flüssigkeit in die Mikroküvette prüft man auf dem Objektträger in einem Mikrotropfen, bei welchem Glaspulver der Index liegt, füllt das nächst niedrigerbrechende

[1] S. Fußnote 1, S. 176.

[2] Die Skala ist erhältlich bei der schon erwähnten Firma Wagner & Munz, München.

[3] *G. Linck* und *E. Köhler*, Chem. d. Erde **4**, 458 (1930).

[4] Diese Skala ist erhältlich bei dem Rheinischen Mineralienkontor Dr. F. Krantz, Bonn a. Rh.

in die Mikroküvette ein und dazu die Flüssigkeit. Durch das Erhitzen erniedrigt man den Index der Flüssigkeit, bis er den des Glases erreicht, und liest die Temperatur ab. Der Großteil der Flüssigkeit wird sich unzersetzt bis und meist auch über den Siedepunkt erhitzen lassen, es kann daher mit einem Glaspulver ein großes Intervall umspannt werden. Da in der Regel vor der Bestimmung des Brechungsindex der Siedepunkt ermittelt wird — man bedient sich hierbei der Mikrosiedepunktsbestimmung nach *F. Emich*[1] in der Kapillare — kann man auch dabei schon beobachten, ob eine Zersetzung der Flüssigkeit in der Kapillare eintritt. Diese würde auch daran erkannt werden, daß man bei einer Wiederholung der Brechungsindexbestimmung bzw. der Erhitzung in der Mikroküvette nicht übereinstimmende Werte erhält. Verunreinigungen ändern den Brechungsindex, es ist daher nötig, sich vorher von der Einheitlichkeit der Flüssigkeit zu überzeugen. Besonders gilt dies für die Abwesenheit von Feuchtigkeit, wenn es sich um eine organische Flüssigkeit handelt.

Mit dieser Methode ist es möglich, mit insgesamt etwa 2 bis 3 cmm einer Flüssigkeit auszukommen, da man zweckmäßig den bei der Mikrosiedepunktbestimmung anfallenden Rest für die Vorproben der Brechungsindizes verwendet. Die Angabe des Resultats erfolgt beispielsweise: Kp. 56,5°, n = 1,3400 (Kryolith) bei 55 bis 56°. Es wird also bewußt auf die Ausrechnung des Index der Flüssigkeit bei 20°, die gegebenenfalls mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten möglich wäre, verzichtet, da die Angabe der Temperatur und des Glases vollauf genügt und die Reproduzierbarkeit auf alle Fälle gegeben ist.

Der Einfluß des Druckes auf den Brechungsindex beträgt etwa 4 bis 5 Einheiten der fünften Dezimale für eine Atmosphäre. Dieser dürfte sich daher kaum störend auswirken. Diesbezügliche Versuche sind im Gang.

Bei dieser Methode werden Mengen verbraucht, die wesentlich geringer sind als die für das *Abbe*sche Refraktometer benötigten. Abgesehen davon läßt sich das *Abbe*sche Refraktometer unmittelbar nur für Brechungsindexbestimmungen flüssiger Substanzen verwenden, während der billigere Mikroschmelzpunktapparat für viele andere Zwecke und außerdem noch, wie weiter unten beschrieben, für die Indexbestimmung von Mineralien benutzt werden kann.

Neben der Identifizierung unbekannter und der Reinheitsprüfung bekannter Flüssigkeiten können auch Konzentrationsbestimmungen von Lösungen in der gleichen Weise durchgeführt werden. Man erspart sich auch hier das *Abbe*sche Refraktometer, dessen Reichweite, sofern es sich nicht um ein Instrument mit auswechselbaren Prismen handelt,

[1] *F. Emich*, Mikrochem. Praktikum. München 1931. S. 31.

auf ein bestimmtes Intervall, z. 1,3 bis 1,7, beschränkt ist. Über ein Schema zur Identifizierung organischer Flüssigkeiten mit Hilfe dieser Methode wird demnächst berichtet werden.

Ad 2. Die Bestimmung des Brechungsindex von Mineralen: Kleine Splitter von Mineralen werden mit einer Flüssigkeit zusammen in die Mikroküvette gebracht, wie oben beschrieben zugeschmolzen und auf dem Mikroschmelzpunktapparat erhitzt. Im Prinzip ist dies der gleiche Vorgang wie vorher, nur mit anderer Fragestellung. Hier wird der Brechungsindex des Minerals durch Einbetten in eine höher brechende Flüssigkeit gesucht, deren Index beim Erhitzen abnimmt, wobei dann die Temperatur, bei der der gleiche Index gefunden wird, abgelesen und auf den Index umgerechnet wird. Für diese Zwecke kommen Flüssigkeiten in Frage, die sich möglichst hoch ohne Zersetzung erhitzen lassen und einen hohen Temperaturkoeffizienten besitzen, z. B. Jodmethylen, Chinolin, Bromoform, Xylol, Benzol, Paraffin, Dekalin und andere mehr. Für besonders hohe Indizes kann noch eine Lösung von Schwefel in Jodmethylen nach *H. E. Merwin*[1] Verwendung finden. 3 bis 4 verschiedene Flüssigkeiten dürften zur Identifizierung genügen.

Auch hier führt man, wie auf S. 178—179 beschrieben, Vorproben durch, indem man das Mineral in den Flüssigkeiten auf dem Objektträger bei Zimmertemperatur prüft und dabei zwei Flüssigkeiten findet, zwischen denen der Index des Minerals liegt. Man wählt *die* Flüssigkeit zum Einschließen in die Mikroküvette, deren Index höher war als der des Minerals. *R. C. Emmons*[2] verwendet für diesen Zweck 30 verschiedene Flüssigkeiten und variiert Temperatur (bis 50°) und Wellenlänge des Lichtes. Nach dem oben angegebenen Prinzip läßt sich der Brechungsindex von Mineralen mit etwa 3 bis 4 verschiedenen Flüssigkeiten rasch und mit einem Minimum von Substanz und Arbeit bestimmen.

Die Ausarbeitung der Eichkurven für die Flüssigkeiten und eine genaue Arbeitsvorschrift seien einer späteren Publikation vorbehalten.

Zusammenfassung.

Es wird eine auf dem Mikroschmelzpunktapparat zu verwendende Mikroküvette beschrieben, die das Erhitzen flüchtiger und flüssiger Substanzen bei gleichzeitiger Beobachtung unter dem Mikroskop erlaubt. Die Verwendung dieser Mikroküvette ist mannigfaltig:

[1] *H. E. Merwin*, J. Washington Acad. Sci. Vo. **IV**, April 1914: Media of high refraction for refractive index determination with the microscope; also a set of permanent standard media of lower refraction. —
H. E. Merwin and *E. S. Larsen*, Amer. J. Sci. **34**, 42 (1912): Mixtures of amorphous sulfur and selen.

[2] *R. C. Emmons*, Amer. Mineralogist **14**, 482; durch Chem. Zbl. **1930 I**, 1179.

1. Kann der Mikroschmelzpunkt und der Brechungsindex von Substanzen bestimmt werden, bei denen infolge ihrer Flüchtigkeit die Bestimmung anders nicht durchgeführt werden konnte.

2. Nach Durchführung einer mikrochemischen Reaktion in der Kapillare bzw. Mikroküvette kann von der erhaltenen Fällung sofort der Mikroschmelzpunkt ermittelt werden.

3. Die Mikroküvette erlaubt die Identifizierung organischer Flüssigkeiten in Mengen von 2 bis 3 cmm durch Bestimmung ihres Brechungsindex bei einer bestimmten Temperatur mit Hilfe eines zugesetzten Glaspulvers. Desgleichen gelingt die Konzentrationsbestimmung von Lösungen bekannter Substanzen.

4. Die in der Mineralogie zur Bestimmung von Mineralen angewendete Immersionsmethode kann weitgehend vereinfacht werden durch Verwendung von nur 3 bis 4 Flüssigkeiten, wobei das gepulverte Mineral mit einer solchen hochsiedenden Flüssigkeit erhitzt und aus der Temperatur der Index berechnet werden kann. Bisher verwendete man für diesen Zweck 30 verschiedene Flüssigkeiten.

Die Ausarbeitung der in 3 und 4 angegebenen Methoden wird in Aussicht gestellt.

Summary (*L*).

Description is given of a microcup to be used on a micromelting-point-apparatus and which enables the heating of volatile and liquid substances while they are being observed under the microscope. These cups are useful in several ways:

1. Melting-points and refraction-indices are now determinable on substances which on account of volatility did not permit it formerly.

2. After having accomplished a microreaction in a capillary tube or in this microcup, the resulting product or precipitate can immediately be examined and its micro-melting-point be determined.

3. These microcups enable identification of organic substances on quantities as small as 2 or 3 cubic millimeter by the determination of refractive indices at a definite temperature, with the help of immersed glass powder. In the same way the concentration of known substances in solution may be determined.

4. Minerals may be identified by aid of these cups, using the immersion method and a number of reference liquids reduced to 3 or 4. The powdered mineral is heated in one of these high boiling liquids, and the refractive index is deduced from the temperature.

From the same purpose, the methods actually practiced need the help of about 30 different liquids.

With regard to points 3 and 4 further investigations are intended.

Résumé (*L*).

Il est décrit une microcuvette à utiliser sur l'appareil à microdétermination des points de fusion et qui permet le chauffage de substances volatiles en même temps que leur observation microscopique. Cette cuvette permet:

1° La détermination du point de fusion et de l'indice de réfraction de substances dont la volatilité constituait un obstacle à l'exécution de cette détermination.

2° Après exécution d'une réaction en capillaire ou dans la dite cuvette, il peut être déterminé aussitôt le point de fusion du produit de réaction ou du précipité.

3° Cette microcuvette permet l'identification de liquides organiques sur des quantités de l'ordre de 2 à 3 mm^3. par la détermination de leur indice de réfraction à température donnée et par immersion d'une poudre de verre. De même il peut être procédé à la détermination de la concentration de solutions de substances connues.

4° La méthode par immersion, d'identification des minerais est susceptible d'une profonde simplification en réduisant à 3 ou 4 le nombre de liquides de référence employés.

Le minerais pulverisé est chauffé avec l'un de ces liquides de point d'ébullition élevé et son indice est déduit de la température.

Jusqu'à présent, on emploie dans ce but une trentaine de liquides différents.

Les points 3° et 4° ne sont qu'à l'état de projets.

Über ein neues physiologisch wirksames Oxydationsprodukt des Ergosterins.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

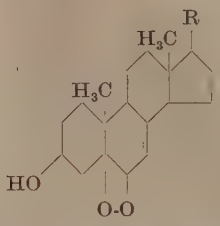
A. Freiherr von Christiani, Wien.

(Eingelangt am 19. Februar 1940.)

Durch die Arbeiten von *A. v. Christiani*[1] wurde bekannt, daß dem Cholesterin-n-butyrat eine spezifische biologische Wirkung gegenüber menschlichen Krebszellen zuzuschreiben ist. Diese Wirkung besteht darin, daß die bekannte Lösungsfähigkeit des Normalserums gegenüber Krebszellen durch obigen Ester *in vitro* aufgehoben wird. Außerdem wurde durch zahlreiche Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, daß der Stoff, der sich im carcinomatösen Organismus vorfindet und der die Fähigkeit des Normalserums, Krebszellen aufzulösen, aufhebt, das Cholesterin-n-butyrat ist. Bei der Darstellung dieses Esters im Laboratorium trat eine interessante Erscheinung auf: Wird die Veresterung des Cholesterins mit n-Buttersäurechlorid *bei Anwesenheit von Pyridin* durchgeführt, so entsteht ein Cholesterinbutyrat, das *biologisch unwirksam ist.* Es wurde der Beweis erbracht, daß der Grund dieser Unwirksamkeit darin liegt, daß durch die vermutliche Sauerstoff übertragende Wirkung des Pyridins das — dem Cholesterin normalerweise anhaftende — *Ergosterin* oxydiert wird und daß dieses Ergosterinoxydationsprodukt bereits in geringsten Konzentrationen die biologische Wirkung des Cholesterinbutyrats aufhebt. Dieses Oxydationsprodukt wurde als *Entaktivator* bezeichnet. Da dieser Stoff auch im normalen nicht carcinomatösen Organismus auftritt und darin durch Oxydation des Ergosterins mit Hilfe der katalytischen Wirkung gewisser Oxydasen entsteht, dürfte ihm eine nicht unwesentliche physiologische Bedeutung zukommen. Es erhebt sich nun die Frage nach der chemischen Konstitution dieses Stoffes:

[1] *A. v. Christiani* und *Mitarbeiter,* Z. Krebsforsch. **41**, 445; **42**, 25, 317 (1935); **43**, 272; **44**, 467 (1936); **46**, 292, 300 (1937); **47**, 176, 186, 188 (1938); **48**, 366, 369; **49**, 221 (1939); **49**, 679 (1940). — Wiener klin. Wschr. **8**, 1 (1937). — Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 338 (1937). — Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 26 (1937). — Naturwiss. **26**, 282 (1938). — Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1124 (1939).

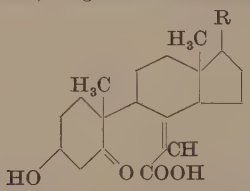
Wird Ergosterin in alkoholischer Lösung, bei Anwesenheit von Eosin als Sensibilisator und unter Durchleiten von Sauerstoff, mit einer 40-Watt-Lampe bestrahlt, so entsteht nach *A. Windaus*[1] ein schön kristallisiertes weißes Peroxyd des Ergosterins von folgender Konstitution:



(R = Seitengruppe des Ergosterins.)

Wird hingegen Ergosterin in alkoholischer Lösung, statt mit Eosin, mit Hämatoporphyrin als Sensibilisator und Sauerstoffüberträger längere Zeit unter Durchleiten von Sauerstoff und Belichtung mit einer 40-Watt-Lampe auf dem Wasserbad erwärmt, so wurde von mir beobachtet, daß dann kein kristallisiertes Peroxyd des Ergosterins entsteht, sondern ein braunes Öl. Wird dieses Öl in ätherischer Lösung mit Natriumbicarbonat ausgeschüttelt, so geht es teilweise in die Bicarbonatlösung über. Der Rest verbleibt im Äther. Wird die Bicarbonatlösung mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert, so hinterbleibt ein braunes Öl, das eine Säure ist und alle *Eigenschaften des Entaktivators besitzt.*

Die Oxydation des Ergosterins geht also bei Anwesenheit von Hämatoporphyrin weiter und stabilisiert sich unter Aufnahme eines weiteren Atoms Sauerstoff nicht zum Peroxyd, sondern unter Ringsprengung zu einer Ketosäure (bzw. zu einem Polymeren oder polymeren Kondensationsprodukt dieser Säure) folgender Konstitution:



(R = Seitenkette des Ergosterins.)

Die Richtigkeit obiger Konstitution wird wahrscheinlich gemacht durch folgende Beobachtungen:

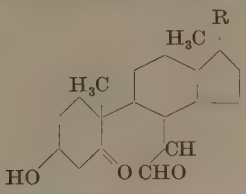
1. Durch Bestrahlung mit Radium unter Anwendung bestimmter Kautelen kann man beide — durch die Cis-Trans-Isomerie bedingte — Modifikationen ineinander umwandeln. Die eine Modifikation, die ver-

[1] *A. Windaus* und *J. Brunken,* Liebigs Ann. Chem. **460**, 227 (1928).

mutlich der Cis-Form entspricht, ist bereits in einem Billionstel Gramm/cmm wirksam. Die andere, die der Trans-Form entsprechen dürfte, ist bei dieser Konzentration kaum wirksam.

2. Durch Umsetzung mit dem *Girard*-Reagens P kann man ein Gemenge beider Modifikationen auch chemisch voneinander trennen. Die Cis-Form, deren Carboxylgruppe sterisch der CO-Gruppe benachbart ist, reagiert nicht. Wahrscheinlich ist die CO-Gruppe durch die Carboxylgruppe sterisch gehindert. Die Trans-Form reagiert leicht mit dem *Girard*-Reagens, und läßt sich dadurch von der Cis-Form trennen. Die so erhaltene Cis-Form ist stark wirksam, die Trans-Form nahezu unwirksam. Diese läßt sich durch Bestrahlung wieder leicht in die wirksame Form überführen. Wird die wirksame Form längere Zeit im Hochvakuum auf 180° erwärmt, so geht sie in die unwirksame Form über. Diese läßt sich wieder durch Bestrahlung in die wirksame Form umwandeln usw.

3. Durch Oxydation des bereits bekannten und einwandfrei in seiner Konstitution aufgeklärten, kristallisierten Aldehyds[1]



(R = Seitengruppe des Ergosterins.)

mit Hilfe von Silberoxyd erhält man teilweise ebenfalls ein braunes Öl, dessen saurer Anteil alle oben angeführten Reaktionen des Entaktivators zeigt.

Weitere Versuche zum Beweis der aufgestellten Konstitution sind in Angriff genommen worden.

Zusammenfassung.

Auf Grund oben angeführter Versuche wird auf die vermutliche Konstitution eines neuen physiologisch wirksamen Oxydationsproduktes des Ergosterins (Entaktivators) hingewiesen.

Summary (*L*).

Attention is drawn in the present paper to the presumed constitution of a physiologically active oxydation product of ergosterine (desactivator).

Résumé (*L*).

L'attention est attirée dans la présente recherche, sur la constitution présumée d'un produit d'oxydation de l'ergostérine, physiologiquement actif.

[1] *I. M. Heilbronn, A. L. Morrison* und *J. C. E. Simpson,* J. chem. Soc. (London) **1933**, 305. — *Huang-Minlon,* Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 854 (1939).

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.

Von

Edith Nadler, Wien.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[1]

Bălănescu, G. und *Motzoc, Maria D.* (Bukarest, Institut für Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie der Landwirtschaftlichen Fakultät des Polytechnikums): Die Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure. Z. analyt. Chem. **118**, 18 (1939).

Bitskei, J. (Anorganisch- und Analytisch-Chemisches Institut der Kgl. Ungar. Pázmány Péter-Universität, Budapest): Über die *Vollhard*-sche Methode und die gravimetrische Bestimmung des Chlorid-Ions. Z. analyt. Chem. **118**, 164 (1939). Halbmikromethode.

Bodnár, J., Szép, O. und *Weszprémy, B.* (Gerichtlich-chemisches Institut der Universität Debrecen, Ungarn): Über den natürlichen Quecksilbergehalt des menschlichen Organismus. Biochem. Z. **302**, 384 (1939). Es wird eine sehr genaue Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Quecksilber ausgearbeitet.

Bosch, F. M. (keine Ortsangabe): The effect of foreign ions on the formation of mercuric thiocyanate double salts. Natuurwetensch. Tijdschr. **21**, 117 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6194 (1939).

Breckpot, R. (keine Ortsangabe): Spectrographic determination of the alkali and alkaline earth metals. Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave **7**, 49 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7233 (1939).

Doldi, S. (keine Ortsangabe): Colorimetric microdetermination of sulfur in gases. Atti X° Congr. int. Chim., Roma **3**, 728 (1939); Gas- u. Wasserfach **81**, 880 (1938); durch Chem. Abstr. **33**, 7692 (1939).

Eegriwe, E. (Riga, Universität, Analytisches Laboratorium): Zum Nachweis von Cadmium und Magnesium. Z. analyt. Chem. **118**, 98 (1939).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Mh. Chem.; Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. anorg. allg. Chem.; Z. analyt. Chem.; Z. physik. Chem.; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.; Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; J. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Z.; Helv. chim. Acta; Recueil Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Gazz. chim. ital.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Bull. chem. Soc. Japan; J. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res.; Chem. Abstr.

Germer, L. H. und *Storks, K. H.* (Bell Telephone Laboratories, New York, N. Y.): Identification of aluminium hydrate films. Of importance in silicosis prevention. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 583 (1939).

Grube, G., Kubaschewski, O. und *Zwiauer, K.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart): Über die Gewinnung von festen Niob-Nickellegierungen durch Reduktion von Niobpentoxyd bei Gegenwart von Nickel. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 881 (1939). Eine Reihe von Vergrößerungen.

Harada, Taichi (keine Ortsangabe): On the metallo-organic compounds: alkyl-tin compounds and their derivatives. Bull. chem. Soc. Japan **14**, 472 (1939). Eine größere Anzahl von Mikrokristallbildern.

Hayes, J. R. und *Chandlee, G. C.* (School of Chemistry and Physics, The Pennsylvanian State College, State College, Penna.): Determination of bismuth by the quinaldine salt of iodobismuthous acid. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 531 (1939).

Kofler, M. und *v. Halban, H.* (Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich): Über die Bestimmung kleinster Eisengehalte in Aluminium mittels der photoelektrischen Feinkolorimetrie. Helv. chim. Acta **22**, 1395 (1939).

Percs, E. (keine Ortsangabe): Argentometric determination of chloride. Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje (Ber. ung. pharmaz. Ges.) **15**, 426 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7692 (1939).

Pronin, Yu. B. und *Smolyanskaja, P. G.* (keine Ortsangabe): A micromethod for the nephelometric determination of hydrogensulfide by means of a photoelement. Dinam. i Mikrokhim. Met. Anal. Vozd (U. S. S. R.) **12**, 88 (1939); Khim. Referat Zuur. **1**, 138 (1938); durch Chem. Abstr. **33**, 7695 (1939).

Van der Meulen, J. H. (keine Ortsangabe): Bromo-iodometrische onderzoekingen. No. XI. Is de fluoresceïnreactie volgens *Hahn* specifik voor brom? Chem. Weekbl. **36**, 702 (1939).

Van Liempt, J. A. M. und *Van Wijk, W.* (Eindhoven, Holland, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken): Die Mikrogasschnellanalyse von Edelgas-Stickstoffmischungen. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 964 (1939).

Zvyagintsev, O. E. (keine Ortsangabe): Determination of gold in cyanid solutions of gold extracting plants. Zolotaya Prom. No. 3, 36 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7233 (1939).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Grosse, A. V. und *Wackher, R. C.* (Universal Oil Products Company, Riverside, Ill.): Quantitative determination of aromatic hydrocarbons by a new method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 614 (1939).

Jühling, L., Tropp, C. und *Wöhlisch, E.* (Physiologisches Institut und Medizinische und Nerven-Klinik der Universität Würzburg): Polaro-

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Die unter I angeführten Zeitschriften.

graphische Eiweißuntersuchungen II. Polarographische Untersuchungen über Zustandsänderungen des Fibrinogens. Z. physiol. Chem. **262**, 210 (1939).

Kausche, G. A. und *Ruska, H.* (Dienststelle für Virusforschung der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft und Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.): Die Struktur der „kristallinen Aggregate" des Tabakmosaikvirusproteins. Biochem. Z. **303**, 221 (1939). Eine größere Anzahl von Bildern.

Radczewski, O. E., Müller, H. O. und *Eitel, W.* (Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, und Spandau, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.): Zur Hydratation des Tricalciumsilicats. Naturwiss. **27**, 807 (1939).

Tropp, C. (Medizinische und Nerven-Klinik der Universität Würzburg): Polarographische Eiweißuntersuchung. I. Die Polarographie als Untersuchungsmethode. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 199 (1939).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Arhimo, A. (keine Ortsangabe): The determination of small amounts of aspartic acid by the malic acid method of *Pucher*. Suomen Kemistilehti **12** B, 6 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6198 (1939).

V. Békésy, N. (Agrochem. Institut der Kgl. Ungarischen Universität für Technik der Wirtschaftswissenschaft, Budapest): Untersuchungen über den Alkaloidgehalt des Mutterkornes. I. Mitteilung: Über die quantitative Bestimmung der Mutterkornalkaloide in einzelnen Sclerotien. Biochem. Z. **302**, 187 (1939).

Giacalone, A. (keine Ortsangabe): Semimicrodetermination of halogens in organic compounds. Ann. Chim. applicata **29**, 271 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7692 (1939).

Grosse, A. V. und *Wackher, R. C.* (Universal Oil Products Company, Riverside, Ill.): Quantitative determination of aromatic hydrocarbons by a new method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 614 (1939).

Harada, Taichi (keine Ortsangabe): On the metallo-organic compounds: alkyl-tin compounds and their derivatives. Bull. chem. Soc. Japan **14**, 472 (1939). Eine größere Anzahl von Mikrokristallbildern.

Hayashi, Kôzô (Iwata-Institut für Pflanzenbiochemie in Tokyo): Studien über Anthocyane. V. Über die Farbstoffe der Beeren von *Fatsia japonica*. Phytochimica Acta **11**, 91 (1939). Einige Mikrokristallbilder von Anthocyanen.

Jühling, L., Tropp, C. und *Wöhlisch, E.* (Physiologisches Institut und Medizinische und Nerven-Klinik der Universität Würzburg): Polarographische Eiweißuntersuchungen. II. Polarographische Untersuchungen über Zustandsänderungen des Fibrinogens. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 210 (1939).

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Liebigs Ann. Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von Z. anorg. allg. Chem. Siehe auch unter IV, VI und VII.

Mayer, K. (Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität in Prag): Über die Stärkeverflüssigung. Eine Methode zur Bestimmung der Verflüssigung von Stärkekleister. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 29 (1939).

Quense, J. A. und *Dehn, W. M.* (University of Washington, Seattle, Wash.): Microscopic identification of sugars. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 555 (1939). Eine große Anzahl von Mikrophotographien der verschiedensten Zucker.

Rossi, L. und *Aguirre de Celsi, M. N.* (keine Ortsangabe): Microchemical detection of acetic acid. An. Farmac. Bioquím. **10**, 23 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6755 (1939).

Sullivan, R. A. und *Norris, L. C.* (Cornell University, Ithaca, N. Y.): Determining riboflavin in dried milk products. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 535 (1939).

Takedu, Yoshiharu und *Ohta, Tatuo* (Bakteriologisches Institut der Kaiserl. Universität zu Taihoku, Formosa, Japan): Über das Carotinoid von *Mycobacterium phlei*. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 168 (1939).

Treadwell, W. D. und *Zürcher, M.* (Anorganisch-chemisches Laboratorium der E. T. H., Zürich): Über eine schnelle Methode zur Halogenbestimmung in gasförmigen, mit Chlor und Fluor substituierten Kohlenwasserstoffen. Helv. chim. Acta **22**, 1371 (1939).

Tropp, C. (Medizinische und Nerven-Klinik der Universität Würzburg): Polarographische Eiweißuntersuchung. I. Die Polarographie als Untersuchungsmethode. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 199 (1939).

Tropp, C., Jühling, C. und *Geiger, F.* (ebenda): Polarographische Eiweißuntersuchung. III. Albumin, Globulin, Fibrinogen, Plasma und Serum. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 225 (1939).

Verda, A. und *Herzfeld, E.* (Kantonales Laboratorium des Kantons Tessin in Lugano): Über eine einfache Schnellmethode zur quantitativen Schätzung von Nicotin. Z. analyt. Chem. **118**, 9 (1939).

Warburg, O. und *Christian, W.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie in Berlin-Dahlem): Isolierung und Kristallisation des Proteins des oxydierenden Gärungsferments. Biochem. Z. **303**, 40 (1939). Ein Mikrokristallbild.

Widenbauer, F. (Kinderklinik der Staatlichen Medizinischen Akademie zu Danzig): Die chemische Bestimmung von Vitamin B_1 und Cocarboxylase in Organen. Klin. Wschr. **18**, 1613 (1939).

Yosida, Tadasi (keine Ortsangabe): Determination of minute amounts of sugar by the α-naphtol-test. Rep. Govt. Sugar Expt. Sta. Tainan, Formosa **6**, 60 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7238 (1939).

Zeller, A. (Staats-, Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau, Hetzendorf-Schönbrunn, Wien XII): Über die Saccharosebestimmung nach dem erweiterten Verfahren von *Hagedorn* und *Jensen*. Biochem. Z. **303**, 92 (1939).

Zimmermann, W. (Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen): Mikroanalytische Ausführung der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen. Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Ansbacher, K. S. (keine Ortsangabe): A quantitative biological assay for vitamin K. J. Nutrit. **17**, 303 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6922 (1939).

Bertagni, P. (keine Ortsangabe): Chemical determination of vitamin B_1 in some animal and vegetable products. Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **14**, 244 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6892 (1939). Eine modifizierte *Jansen*-Methode.

Bodnár, J. und *Török, T.* (Medizinisch-chemisches Institut der Universität Debrecen): Photometrische Bestimmung der Kieselsäure in biologischen Substanzen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **261**, 257 (1939).

Bukatsch, F. (Pflanzenphysiologisches Institut der Universität München): Eine neue Methode zur Bestimmung des C-Vitamins mit dem Stufenphotometer von Zeiß. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 20 (1939).

Dirscherl, W. und *Traut, H.* (Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.): Zur Frage der Cholesterinbildung im Tierkörper. 13. Mitteilung über Sexualhormone und verwandte Stoffe. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 61 (1939). Es wird die genaue Methodik der Sterinbestimmung, und zwar Bestimmung von Körpersterin, Sterin in Kot und die Bestimmung der Jodzahl der erhaltenen Sterine bzw. Sterindigitonide, beschrieben.

Dreguss, M. (Medizinisch-chemisches Institut der Universität Debrecen, Ungarn): Eine einfache titrimetrische und gravimetrische Methode zur Bestimmung von Natrium in biologischem Material. Biochem. Z. **303**, 69 (1939).

Holtz, P. (Rostock, Physiologisch-chemisches Institut der Universität): Dopadecarboxylase. Naturwiss. **27**, 724 (1939).

Holtz, P., Credner, K. und *Walter, Hedwig* (Physiologisch-chemisches Institut und Pharmakologisches Institut der Universität Rostock): Über die Spezifität der Aminosäure-decarboxylasen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 111 (1939).

Lang, K. (O. St. A.) und *Mayer, H.* (Physiologisch-chemisches Institut der Militärärztlichen Akademie Berlin): Über die tierische Fettsäuredehydrase und ihre Codehydrase. III. Mitteilung über die chemische Natur der „Codehydrasen". Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 120 (1939).

Lang, K. (O. St. A.) und *Adickes, F.* (ebenda): Über die tierische Fettsäuredehydrase. IV. Mitteilung. Das Reaktionsprodukt der Dehydrierung von Stearinsäure und die mutmaßliche biologische Bedeutung

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.; Biochem. Z.; Chem. Abstr.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

der Fettsäuredehydrase. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 123 (1939).

Liebknecht, W. L. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Berlin): Untersuchungen über die Decarboxylierung der Brenztraubensäure. Biochem. Z. **303**, 101 (1939).

Massart, L., Dufait, R. und *van Grembergen, G.* (Veterinär-physiologisches Institut der Universität Gent [Belgien]): Über die Pyrophosphathemmung der Succinodehydrogenase. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 270 (1939).

Robertson, J. D. und *Webb, D. A.* (keine Ortsangabe): The microestimation of sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride, and sulfate in sea water and the body fluids of marine animals. J. exp. Biology **16**, 155 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6374 (1939).

Rodewald, W. (Chemische Abteilung des Pathologischen Institutes der Universität Berlin): Über die oestrogene Wirkung von Porphyrinen. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 76 (1939).

Roman, W. (keine Ortsangabe): Estimation of nitrogen and phosphorus in enzymic digests with the help of the photoelectric colorimeter. Enzymologia (Den Haag) **6**, 89 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6376 (1939).

Sárfy, E. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Budapest): Über den Einfluß des Vitamin B_1 auf den Adrenalingehalt der Nebennieren und des Blutes. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 87 (1939).

Westenbrink, H. G. K. (keine Ortsangabe): De methoden voor de bepaling van het vitamine B_1 en haar toepassing in de physiologie en de geneeskunde. Chem. Weekbl. **36**, 482 (1939).

Yamafuji, K., Nishioeda, M. und *Ryushi, R.* (Institut für Biochemie am Kaiserlichen Institut für Zuckerforschung in Tainan, Japan): Reaktionskoppelung zwischen Wasserzersetzung und Oxydationsvorgängen. Biochem. Z. **303**, 260 (1939).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Bodnár, J., Szép, O. und *Weszprémy, B.* (Gerichtlich-chemisches Institut der Universität Debrecen, Ungarn): Über den natürlichen Quecksilbergehalt des menschlichen Organismus. Biochem. Z. **302**, 384 (1939). Es wird eine sehr genaue Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Quecksilber ausgearbeitet.

Broekmeyer, J. (Innere Abteilung des Städtischen Krankenhauses in Dortrecht): Die quantitative Bestimmung des Harnindicans. Klin. Wschr. **18**, 1471 (1939).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Wiener klin. Wschr.; Wiener med. Wschr.; Klin.Wschr.; Münchener med. Wschr.; Dtsch. med. Wschr.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; Chem. Abstr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter III, VI, VII, VIII, IX.

Espósito, A. (keine Ortsangabe): Determination of ascorbic acid in urine. An. Farmac. Bioquím., Suppl. **10**, 10 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6891 (1939).

V. Euler, H. und *Högberg, B.* (Stockholm, Biochemisches Institut der Universität): Konzentration der Brenztraubensäure im normalen und avitaminotischen Blut. Naturwiss. **27**, 769 (1939).

Fiorentino, M. und *Giannettasio, G.* (keine Ortsangabe): Photometric determination of blood sugar by the *Folin* and *Wu* method. Diagnostica tec. lab. (Napoli) Riv. mens. **10**, 401 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7331 (1939).

Gerasimov, P. N. (keine Ortsangabe): Aluminium in blood and (cerebrospinal) fluid. Bull. Biol. Méd. exp. USSR. **7**, 88 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6373 (1939).

Hau, Anna-Katharina (Medizinische Universitäts-Klinik, Jena): Albucid-Bilanzversuche bei internen Krankheitszuständen auf Grund des photometrischen Nachweises von Albucid in Körperflüssigkeiten und Exkreten. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 52 (1939).

Hüllstrung, W. und *Schölzke, K. H.* (Universitäts-Hautklinik, Tübingen [Leiter: Prof. Dr. *W. Engelhardt*]): Salvarsanbestimmung im Liquor cerebrospinalis bei verschiedenen Luesformen, insbesondere nach Vorbehandlung mit künstlichem Fieber. Klin. Wschr. **18**, 1621 (1939).

Koschara, W., von der Seipen, S. und *Aldred, P. A.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen): Über eine Fluoreszenzanalyse des Menschenharns. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 158 (1939).

Levine, H. und *Bodansky, M.* (keine Ortsangabe): Determination of alcohol in tissue and body fluids. Summary of practical procedures for the pathological laboratory. Amer. J. clin. Pathol. **9**, 159 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7335 (1939). Eine Zusammenfassung.

Marenzi, A. D. und *Lida, E.* (keine Ortsangabe): Application of the method of *Wong* to the determination of total blood iron with the *Pulfrich* photometer. An. Farmac. Bioquím. **10**, 12 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6891 (1939).

Meier, L. (Medizinische Klinik am Hospital zum Heiligen Geist, Frankfurt a. M.): Die Bestimmung des Redoxpotentials im Blut (in vitro) und seine Beeinflussung durch Zuführen sogenannter Redoxsubstanzen. Biochem. Z. **303**, 32 (1939).

Sárfy, E. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Budapest): Über den Einfluß des Vitamin B_1 auf den Adrenalingehalt der Nebennieren und des Blutes. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 87 (1939).

Schmidt, H. G. (Medizinische Universitätsklinik Erlangen): Die Kupferbestimmung im Blutserum. Biochem. Z. **302**, 256 (1939).

Seekles, L. (Utrecht): Eenige merkwardige veranderingen in de chemische Samenstellung van het bloed bij mond-en klauw zeer van het rund. Chem. Weekbl. **36**, 609 (1939).

Stöger, R. (II. Medizinische Universitätsklinik in Wien, Dir.: Prof. Dr. *N. v. Jagić*): Über die Beziehungen des Vitamin B_1 zum Vitamin C. Wiener klin. Wschr. **52**, 1031 (1939).

Vladimirov, G. E. und *Epshtein, Ya. A.* (keine Ortsangabe): Organic acids in the blood and a method for their determination. J. Physiol. (USSR) **26**, 287 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6419 (1939).

Widenbauer, F. (Kinderklinik der Staatlichen Medizinischen Akademie zu Danzig): Die chemische Bestimmung von Vitamin B_1 und Cocarboxylase in Organen. Klin. Wschr. **18**, 1613 (1939).

Widenbauer, F. (Kinderklinik der Staatlichen Akademie für praktische Medizin in Danzig): Über den Carboxylasegehalt des menschlichen Blutes. Klin. Wschr. **18**, 1392 (1939).

Wiesener, E. H. (II. Medizinische Frauenklinik der Charité Berlin, Dir.: Prof. Dr. *G. v. Bergmann*): Experimentelle Untersuchungen über Wechselwirkungen zwischen Thyroxin, Prolan, Progynon und Vitaminen. Klin. Wschr. **18**, 1488 (1939).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Beyer, K. (Pharmakologisches Institut der Universität Würzburg): Eine Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung von Chloroform in Luft. Biochem. Z. **302**, 287 (1939).

Chichibabin, A. E. und *Hoffmann, Ch.* (keine Ortsangabe): Identification of 8-diethylamino-isopentylamino-6-methoxy-quinoline (Plasmochin, Praequine) by a color reaction. Bull. Sci. pharmacol. **46**, 231 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7239 (1939).

Duquénois (keine Ortsangabe): Semimicrocolorimetric determination of alkaloidal poisons. Ann. Falsificat. Fraudes **32**, 95 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7694 (1939).

Fischer, R. (Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck, Vorstand: Prof. Dr. *L. Kofler*): Der toxikologische Nachweis von Schlafmitteln. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **277**, 305 (1939). Es werden für 31 Schlafmittel die Methoden beschrieben, die den Nachweis gestatten.

Ginzburg, S. L. (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of methanol in air. Org. Chem. Ind. (USSR) **6**, 177 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7238 (1939).

Heubner, W. (nach Versuchen von *Brockmeier, Jutta, Stuhlmann, Margarete* und *Schülke, Hertha*) (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Über Auswertung von oestronhaltigen Tablettenpräparaten. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **193**, 521 (1939).

Kanitz, H. R. (keine Ortsangabe): Die Unspezifität der Blutalkoholbestimmung nach *Widmark* in ihrer Anwendung auf den Nachweis und das Verhalten von Estern im Blut. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 433 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.; Chem. Abstr.; siehe außerdem sinngemäß in den Abschnitten I, II, III, IV, V, VII, IX.

Kluge, H. (Preußisch-Hygienisches Institut Landsberg a. d. Warthe, Dir.: Prof. *Hilgermann*, und Chemische und Nahrungsmittelchemische Abteilung, Abteilungsvorsteher: Dr. *Kluge*): Eine spezifische Methode zur Blutalkoholbestimmung. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 449 (1939).

Mancini, M. A. und *Pecciarini, E.* (keine Ortsangabe): The colorimetric identification of barbiturates in the urine and in other organic fluids with cobalt, as described by *W. Parry*. Biochim. Terap. speriment. **26**, 119 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7334 (1939).

Strafford, N. und *Harper, D. A.* (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of nitrobenzene in air. J. Soc. chem. Ind. **58**, 169 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6199 (1939).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Ackermann, D. und *Appel, W.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Würzburg): Über stickstoffhaltige Bestandteile der Jackbohne. Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 103 (1939). Mikrokristallbilder.

V. Békésy, N. (Agrochemisches Institut der Kgl. Ungarischen Universität für Technik der Wirtschaftswissenschaft, Budapest): Untersuchungen über den Alkaloidgehalt des Mutterkornes. I. Mitteilung: Über die quantitative Bestimmung der Mutterkornalkaloide in einzelnen Sclerotien. Biochem. Z. **302**, 187 (1939).

Berger, K. C. und *Truog, E.* (University of Wisconsin, Madison, Wis.): Boron determination in soils and plants. Using the quinalizarin reaction. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 540 (1939).

Bertagni, P. (keine Ortsangabe): Chemical determination of vitamin B_1 in some animal and vegetable products. Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **14**, 244 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6892 (1939). Eine modifizierte *Jansen*-Methode.

Cassil, C. C. und *Wichmann, H. J.* (keine Ortsangabe): A rapid volumetric micromethod for determining arsenic (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 436 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6968 (1939).

Cauer, H. (Hygienisches Institut der Reichshauptstadt im Gesundheitsamt, Dir. Dr. *Th. Lütterlin*): Schwankungen der Jodmenge in der Luft in Mitteleuropa, deren Ursachen und deren Bedeutung für den Jodgehalt unserer Nahrung (Auszug). Angew. Chem. **52**, 625 (1939).

V. Cholnoky, L. (Chemisches Institut der Universität Pécs, Ungarn): Stufenphotometrische Bestimmung der Paprikafarbstoffe. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 401 (1939).

Dahle, Dan (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) lead (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 339 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6970 (1939).

---

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem. Weekbl.; Z. Unters. Lebensmittel; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten II, III, IV, VI.

Davidson, J. (keine Ortsangabe): The quantitative adaptation of the codein test to the colorimetric determination of selenium in plant materials. J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 450 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7237 (1939).

Drabkin, D. L. (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) copper (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 320 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6969 (1939).

Dronov, S. F. und *Manko, S.* (keine Ortsangabe): A simplified method for the determination of vitamin C in hipberries. Voprosy Pitaniya **8**, 45 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6892 (1939).

Griebel, C. und *Heß, G.* (Preußische Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie zu Berlin-Charlottenburg): Vitamin C enthaltende Honige. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 308 (1939). Anwendung der verschiedenen Prüfungsverfahren.

Hayashi, Kôzô (Iwata-Institut für Pflanzenbiochemie in Tokyo): Studien über Anthocyane. V. Über die Farbstoffe der Beeren von *Fatsia japonica*. Phytochimica Acta **11**, 91 (1939). Einige Mikrokristallbilder von Anthocyanen.

Holland, B. und *Ritchie, W. S.* (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) zinc (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 333 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6969 (1939).

Kappeller, H. (Chemisches Laboratorium der Gebrüder Stollwerk A.-G., Köln, Leiter: Dr. *H. Fincke*): Versuche über die Bestimmung der wasserlöslichen Gerbstoffe nach dem Cinchoninverfahren. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 393 (1939).

Maxim, M. und *Bors, G.* (Hygienisches Laboratorium in Satu-Mare, Rumänien, und Chemisch-Pharmazeutisches Laboratorium der Universität Bukarest): Der Vitamingehalt einiger inländischer Öle. Klin. Wschr. **18**, 1555 (1939).

Noetzel, O. (Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Breslau): Zur Silberbestimmung in katadynisierten Essigen und Fruchtsaftlimonaden. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 315 (1939).

Osborn, R. A. (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) selenium (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 6970 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6970 (1939).

Sirks, H. A. (keine Ortsangabe): Nitrogen determination in milk and butter by the *Kjeldahl* and the *ter Meulen* methods. Versl. landbouwkund. Onderz., Rijkslandbouwproefstat. Hoorn **45** C, [2], 47 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7406 (1939).

Steiner, O. (Allgemeine Staatliche Untersuchungsanstalt für Lebensmittel [Deutsche Universität in Prag]): Die Mikrokjeldahlbestimmung in Lebensmitteln. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 300 (1939).

Sullivan, R. A. und *Norris, L. C.* (Cornell University, Ithaca, N. Y.): Determining riboflavin in dried milk products. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 535 (1939).

Winkler, W. O. (keine Ortsangabe): Report on (the determination of) mercury (in foods). J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 341 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6970 (1939).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Bisanz, R. und *Kroupa, E.* (Forschungsinstitut Gastein): Bestimmung von Fluor und Kieselsäure in den Gasteiner Thermen. Chemiker-Ztg. **63**, 689 (1939).

Evans, R. N., Davenport, J. E. und *Revukas, A. J.* (Research Bureau, Consolidated Edison Company of New York Inc., Brooklyn, N. Y.): Determination of water in paperinsulated cables and insulating oil. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 553 (1939).

Forsyth, R. P. und *Barfoot, W. F.* (Chamber of Mines, Steel Products Ltd. Germiston, South Africa): Manganese and chromium in steel. Modified persulfate-arsenite method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 625 (1939).

Grube, G., Kubaschewski, O. und *Zwiauer, K.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart): Über die Gewinnung von festen Niob-Nickellegierungen durch Reduktion von Niobpentoxyd bei Gegenwart von Nickel. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 881 (1939). Eine Reihe von Vergrößerungen.

Hackl, O. (Chemisches Laboratorium der Reichsstelle für Bodenforschung, Zweigstelle Wien): Verbesserung der Lithiumbestimmung in Mineralwässern und ein neuer Weg zur Lithiumbestimmung in Silicatgesteinen. Z. analyt. Chem. **118**, 1 (1939).

Koenig, E. W. (Consolidated Feldspar Corporation, Erwin, Tenn.): Direct determination of alumina in certain silicates. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 532 (1939). Mikro-Halbmikromethode.

Martini, A. (keine Ortsangabe): New contributions to microchemical mineral analysis. VII. Pub. inst. investigaciones microquím., Univ. nacl. litoral (Argentina) **2**, 69 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 7237 (1939).

Miloslavskii, N. M., Vavilova, E. G. und *Daïkhes, I.* (keine Ortsangabe): Determination of iron in blast furnace slag, by the photocolorimetric method. Novosti Tekhniki **1939**, 14; durch Chem. Abstr. **33**, 6749 (1939).

Miyake, Y. (The Central Meteorological Observatory of Japan, Tokyo): Chemical studies of the western pacific ocean. VI. The vertical variation of minor constituents of the "Kurioso" region. Part 1 and Part 2. Bull. chem. Soc. Japan **14**, 467 (1939).

Müller, E. und *Stumpf, W.* (Heidelberg): Über die Bestimmung von Jodid in Mineralwässern neben Bromid und großen Mengen Chlorid. Z. analyt. Chem. **118**, 90 (1939).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem. Weekbl.; J. Soc. chem. Ind. Japan; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und in Abschnitt IX.

Niessner, M. (T. H. Wien): Mikroanalytische Forschungen in der Metallkunde. Angew. Chem. **52**, 721 (1939). Eine Zusammenfassung, die auch eine Reihe von Vergrößerungen bringt.

Robertson, J. D. und *Webb, D. A.* (keine Ortsangabe): The microestimation of sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride and sulfate in sea water and the body fluid of marine animals. J. exp. Biology **16**, 155 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 6374 (1939).

Rochow, T. G. (American Cyanamid Company, Stamford, Conn.): Microscopy in the resin industry. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 629 (1939). Mit vielen Mikrophotographien.

Sugawara, K. (Chemical Laboratory, Tokyo, Higher School): Chemical studies in Lake metabolism. Bull. chem. Soc. Japan **14**, 375 (1939).

Tavasci, B. (Laboratorio Geotecnico — Laboratorio Prove Metalli del R. Politecnico Milano): Struttura del cemento portland idrato. Chim. e Ind. (Milano) **21**, 656 (1939). Eine große Anzahl von Vergrößerungen.

Yoshii, T. (Chichibu Cement Co., Ltd.): Researches on the mechanism of cement formation in Rotary Kiln, III—V. J. Soc. chem. Ind. Japan **42**, 304 B (1939). Mit sehr vielen Vergrößerungen.

IX. Apparative Behelfe.[1]

Craig, A. (Mars, Penna.): The testing of chemical balances. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 581 (1939).

Gettler, A. O. (Washington Square College, New York University, New York, N. Y.): A distillation capillary. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 559 (1939).

Redemann, C. E. (California Institute of Technology, Pasadena, Calif.): A semimicro-Kjeldahl distillation apparatus. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 635 (1939).

Smit, W. M. (Amsterdam, Laboratorium voor organische Scheikunde der Vrije Universiteit): Toestel voor het bepalen van het smelttraject van kleine hoevelheden stof. Chem. Weekbl. **36**, 750 (1939).

Zalivina, V. A. (keine Ortsangabe): A simple photomicrographic apparatus. Lab. Prakt. (USSR) **1939**, 10; durch Chem. Abstr. **33**, 6659 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Buchbesprechungen.

Die Entstehung der Gesteine. Ein Lehrbuch der Petrogenese, bearbeitet von Dr. *Tom. W. Barth*, Dr. *Carl W. Correns*, Dr. *Pentti Eskola*. Mit 210 Abb. VIII und 407 S. Berlin: Julius Springer. 1939. RM 30,—; geb. RM 33,—.

Drei Verfasser aus verschiedensprachigen Ländern, drei Buchabschnitte — Eruptiva, Sedimente, metamorphe Gesteine — und trotzdem ist es geglückt, ein in jeder Hinsicht richtunggebendes Werk zu schaffen. Aufgabe eines Lehrbuches ist, anerkannte Ergebnisse und Theorien zu vermitteln; das gelingt den Verfassern bis ins Kleinste, so schwierig auch die Vielfalt der Gesteinslehre sein mag. Man muß bedenken, daß die „Entstehung der Gesteine" sich nicht mit reiner Beschreibung zufrieden geben kann, daß sie vielmehr die vereinigten Ergebnisse fast allen Wissens von der Natur braucht, um das Werden der Gesteine wiederzugeben.

Der erste Teil des Buches *(Barth)* bespricht nach verhältnismäßig kurzer Klassifikation der Eruptiva das Magma und alle seine Erscheinungen, denn das Magma ist das reale Substrat aller Eruptiva. Folge ist, daß die Vorgänge im Magma, insbesondere die physiko-chemischen Erscheinungen „Kristallisieren und Schmelzen", erfaßt werden müssen. Wie *Barth* seiner Aufgabe gerecht wird, mag aus der folgenden Leseprobe ersehen werden, die gerade für den Leserkreis analytischer und geochemischer Richtung zielweisend ist (S. 97)... „Was geschieht aber mit denjenigen seltenen Elementen, die wegen fehlender Isomorphie keine Möglichkeit finden, in das Kristallgitter der gesteinsbildenden Minerale einzugehen? / Diese Elemente werden in Restlaugen angereichert, wir finden sie deshalb in den Mineralen pegmatitischer Gänge, die aus solchen Mutterlaugen der normalen Kristallisationsbahn kristallisiert sind. / Es sind dies die folgenden Elemente: Die seltenen Erden / Zr, Hf, Th (und teilweise Ti) / Nb, Ta, W, U, Sn / Li (teilweise), Be, B. / Aus ihnen entstehen Minerale wie Pyrochlor, Euxenit, Gadolinit, Monazit, Thorit, Fergusonit, Columbit, Beryll, Spodumen und viele andere. / Es ist nun eine Tatsache von großem Interesse, daß beispielsweise das lithophile Element Rb, das eine sehr starke Isomorphie zu K zeigt, überhaupt keine selbständigen Mineralphasen bildet, sondern immer dispers als verdünnte isomorphe Mischung in den verschiedensten K-haltigen Mineralen vorkommt. Ähnlich verhalten sich auch z. B. Cs, Sr und Ba, die in die Feldspatminerale in fester Lösung eingehen können und infolgedessen nur als allergrößte Seltenheiten als reine Verbindungen unter den Produkten typischer magmatischer Restlösungen zu finden sind."... Alle physikalischen und chemischen Veränderungen der Eruptiva führen in den obersten Schichten der Erde zu Sedimenten. Die wechselnden Bedinge der Veränderungen ebenso wie die der

Veränderung unterworfene Vielzahl der Gesteine führen zu einer geradezu unendlichen Mannigfaltigkeit der Sedimente, aus der *Correns* die Gesetzmäßigkeiten von Auftreten und Bildung herauszuholen hatte. Der Verfasser des zweiten Abschnittes mußte mithin genau so auf Klimakunde wie auf sedimentäre Eisenerze einzugehen in der Lage sein, um die gesetzmäßigen Vorgänge der Sedimentbildung und die Sedimente selbst in kausalen Zusammenhang bringen zu können. Ich möchte auch hier wieder einige Zeilen des Verfassers zitieren, um den Blick des (Geo-)Chemikers auf das Buch zu ziehen (S. 240)... „*Schwermetalle*. Für die Deutung mancher sedimentären Erzlagerstätten, z. B. die des deutschen Kupferschiefers, ist auch noch der Gehalt an Schwermetallen von Interesse. Das heutige Meerwasser enthält z. B. 5 γ[1] Cu im Liter. In dem fossilen Meeresschlamm des Kupferschiefers finden wir Beträge bis zu 2,9%. Diese Anreicherung kann nicht etwa durch Adsorption der Cu-Ionen an dem Tonschlamm des Kupferschiefermeeres erklärt werden, sondern es muß sich um die Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff handeln unter ähnlichen Bedingungen, wie sie oben (S. 209) bei den sulfidischen Lagerstätten besprochen wurden. Es hat auch nicht an Stimmen gefehlt, die sich gegen eine sedimentäre Zufuhr des Kupfergehaltes aussprachen. Sicher scheint mir zu sein, daß die Kupferlösung zugeführt wurde, die Frage ist nur, ob dem fertigen Gestein oder bereits dem Meeresbecken. In den heutigen Sulfidschlammen finden wir Eisendisulfid und keinen nennenswerten Kupfergehalt, im Kupferschiefer ist das Verhältnis Cu : Fe = 2,9 : 2,5. Das ist mit Beobachtungen an heutigen Meeren nicht zu vereinbaren. Wir dürfen zum Vergleich mit dem heutigen Meerwasser auch nicht das gelöste Eisen nehmen, sondern müssen bedenken, daß das Eisen aufgespeichert wird durch Zerstörung organischer eisenhaltiger Substanz. Für die Zufuhr von Schwermetallösungen spricht auch, daß im Meerwasser das Verhältnis Cu : Ag — 17, im Kupferschiefer aber wie 2900/16 = 181 ist...."

Das umstrittene Kapitel „Die metamorphen Gesteine" lehnt sich in gleicher Weise an die „Eruptiva" wie an die „Sedimentgesteine" an und bringt deshalb mancherlei Überschneidungen, die aber für das Verständnis des ganzen Buches überaus wertvoll sind. *Eskola* ist in seinem Abschnitt mehr als die anderen Verfasser veranlaßt, auf die Festigkeitseigenschaften der Gesteine einzugehen, und damit begibt er sich wieder auf den Boden der physikalischen Chemie. Von besonderer Wichtigkeit sind seine Ableitungen der Metasomatose (im weitesten Sinn) für die Lehre von der Bildung der Erzlagerstätten und damit für das Vorkommen und Aufsuchen zahlreicher Elemente. Analytiker, Geochemiker und Bergmann finden in den Kapiteln über Metasomatose ihr gemeinsames Arbeitsfeld. Von der Anschaulichkeit der Darstellung *Eskolas* möge auch hier wieder eine Leseprobe Zeugnis geben (Deutung eines Dünnschliffes, S. 271): ...„Ich wurde einmal als warwiger Ton aus seichtem Wasser abgelagert. Während einer orogenen Periode wurden meine Schichten durchbewegt und gefaltet. Bei der Tiefenmetamorphose wuchsen meine Glimmerblättchen und wurden geregelt in die Schieferungsfläche orientiert, ich wurde kristallisationsschieferig; meine Quarzkörner wurden teilweise granuliert und linsenförmig ausgezogen, aber so wie sie jetzt in dem glimmerführenden Zement eingebettet liegen, sind sie doch dieselben Körner, welche dereinst als Sandkörner auf den Seeboden fielen. Aus meinem primären chemischen Verwitterungsrückstand kristallisierten Andalusit-Porphyro-

[1] Im Text steht wohl als Druckfehler 5 g.

blasten aus, aber sie wurden während einer späteren Phase der Metamorphose unter Kalizufuhr in Serizit umgewandelt."

Das Werk der drei Verfasser ist auf ein zwangloses Verstehen abgestimmt und gibt unmittelbar die Anleitung zu weiterem Forschen und zur technischen Anwendung. *F. Schwarz*-Leoben.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. Unter Mitwirkung von *A. Butenandt, W. N. Haworth, F. Kögl, E. Späth.* Herausgegeben von *L. Zechmeister.* Zweiter Band. Bearbeitet von *Y. Asahina, Ch. Dhéré, K. Freudenberg, C. R. Harington, E. L. Hirst, F. Kuffner, H. Rudy, E. Späth, G. Tóth, L. Zechmeister, G. Zemplén.* Mit 24 Abb. VII u. 366 S. Wien: Julius Springer, 1939. RM. 28,—.

Das Ziel, das diese Fortschrittsberichte anstreben — aus der Feder berufener Fachleute zusammenfassende Darstellungen bestimmter Forschungsgebiete zu bringen, um dem einem Gebiet Fernerstehenden einen Überblick über dieses zu ermöglichen —, ist auch mit dem zweiten Band voll erreicht worden. *K. Freudenberg* behandelt (S. 1 bis 26), aufbauend auf eigenen und fremden experimentellen Ergebnissen und eigenen Vorstellungen über den Aufbau des *Lignins*, das Konstitutionsproblem dieses interessanten Stoffes.

Für die *Chemie der Flechtenstoffe*, die in den letzten Jahren eine sehr intensive Bearbeitung erfahren hat, fehlte seit langem eine moderne Zusammenfassung der chemischen Ergebnisse, die hier von *Y. Asahina* (S. 27 bis 60) in umfassender Weise gegeben wird.

Hinsichtlich ihrer Verbreitung, ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, ihrer Synthese und ihres pharmakologischen und physiologischen Verhaltens erfahren die *Flavine* durch *H. Rudy* (S. 61 bis 98) ausführliche Behandlung.

C. R. Harington gibt einen Bericht (S. 103 bis 131) über die *jodhaltigen Inhaltsstoffe der Schilddrüse* (Thyreoglobulin, Thyroxin und Verwandte). Es wird eingegangen auf die Isolierung, Konstitution und bei bestimmten Vertretern auch auf die Synthese; ferner auf das physiologische Verhalten und die Bindungsart in der Schilddrüse.

Die Konstitutionsermittlung, die Umsetzungen und die Synthese der l-Ascorbinsäure findet man in dem Artikel von *E. L. Hirst* (S. 132 bis 160) über das *Vitamin C*. In ihm werden auch die synthetischen Analoga und das biologische Verhalten aller dieser Stoffe besprochen.

Der Beitrag von *G. Zemplén* (S. 160 bis 212) behandelt in sehr ausführlicher Weise die *neueren Methoden zur Synthese der Oligosaccharide.*

Über Chitin und seine Spaltprodukte berichten *L. Zechmeister* und *G. Tóth* (S. 212 bis 248). Es wird auf Vorkommen, Verhalten und die röntgenographische Untersuchung des Chitins eingegangen, ferner auf den enzymatischen und chemischen Abbau dieses Stoffes, wobei auch die dabei auftretenden Zwischen- und Endprodukte die entsprechende Behandlung erfahren.

Eine kritische Darstellung der *Tabakalkaloide* bringt die Arbeit von *E. Späth* und *F. Kuffner* (S. 248 bis 301). Nach einer geschichtlichen Einführung, die sich mit der Geschichte des Tabaks und der Entdeckung des Nikotins befaßt, wird auf die Konstitutionsermittlung und Synthese des Nikotins, auf dessen synthetische Isomeren und auf die Isolierung und Konstitutionsermittlung der Nebenalkaloide des Tabaks und die Basen des Tabak-

rauches eingegangen. Kapitel über das Vorkommen, die Bestimmung des Nikotins, seine Entstehung in der Pflanze und seine Wirksamkeit, ferner ein solches über die Biochemie des Tabaks, lassen für jemand, der sich über eine mit den Tabakalkaloiden zusammenhängende Frage orientieren will, keinen Wunsch übrig.

Der letzte Beitrag von *Ch. Dhéré* ist der Anwendung der *Fluorescenzspektroskopie* beim Studium biologischer Produkte gewidmet. Neben einer Schilderung der Methodik und Apparatur sind die bisherigen Ergebnisse bei der Untersuchung der verschiedenen wichtigsten Naturstoffgruppen angegeben.

Allen Beiträgen sind ausführliche Literaturverzeichnisse beigegeben. Außerdem ist dem Band noch ein ausführliches Namens- und Sachverzeichnis angefügt. *F. v. Wessely*-Wien.

Gmelins **Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie. 1939.

Systemnummer 67: Iridium. Mit 3 Abb. 196 S. RM 34,—.

Wie bei den übrigen Platinmetallen werden auch beim Iridium die geschichtlichen Daten, das Vorkommen und die Darstellung des Metalles in „Platin" Syst.-Nr. 68, Tl. A, behandelt. Mit Beziehung auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Verbindungen stellt jedoch der vorliegende Band die fast vollständige Monographie des Elementes Iridium dar. Ausgenommen ist nur noch die Beschreibung der Analysenmethoden und der Iridiumlegierungen, die im Zusammenhang mit den anderen Platinmetallen in „Platin" Syst.-Nr. 68 erfolgt.

Unter Berücksichtigung der bis März 1939 erschienenen Literatur werden zunächst die Eigenschaften des Atomkerns und die Bildung von Iridiumkernen durch Kernumwandlung, hierauf die Eigenschaften des Atoms besprochen. Es folgt in der üblichen Reihenfolge die Behandlung der kristallographischen, mechanischen, thermischen, optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften, sodann die des elektrochemischen und des chemischen Verhaltens des Metalles. Dies ist der Inhalt der ersten 43 Seiten.

Weitere 153 Seiten sind der Beschreibung der Verbindungen des Iridiums gewidmet, wovon ein beträchtlicher Teil auf die Komplexverbindungen entfällt. Auf der letzten Seite ist auf die nach den neuesten Forschungen wieder fraglich gewordene Existenz des Eka-Iridiums (Ordnungszahl 95) eingegangen.

Systemnummer 38: Thallium. Lieferung 1. Mit 6 Abb. 186 S. RM 29,—.

Unter Berücksichtigung der bis Juli 1939 erschienenen Literatur enthält die vorliegende erste Lieferung die Angaben über das Geschichtliche, das außerirdische und das irdische Vorkommen des Thalliums, ferner wirtschaftsstatistische Daten, die Bildung und Darstellung des Metalles, die physikalischen Eigenschaften (Atomkern, Atom, Molekel, die kristallographischen, mechanischen, thermischen, optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften), das elektrochemische und chemische Verhalten sowie die Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Thallium, wobei besonders auf die Anwendung organischer Reagenzien, Trennungs- und spezielle Untersuchungsverfahren für thalliumhaltige Mineralien, Oxyde, Schlacken, Flugstaub, organische Präparate usw. hingewiesen sei.

Systemnummer 68: Platin. Teil A. Lieferung 3. 120 S. RM 19,—.

Diese Lieferung behandelt die Darstellung der Platinmetalle: Gewinnung der Platinmetalle aus Mineralien, Gewinnung aus Abfällen und Rückständen, Herstellung von reinen Platinmetallen, Behandlung der Metallschwämme, Verwendung der Platinmetalle, besondere Formen (Platinmohr, Platinschwamm, Rutheniummohr, Rhodiummohr und -schwamm usw.), kolloide Platinmetalle. Der Inhalt der Lieferung ist daher nicht nur vom wissenschaftlichen, sondern insbesondere auch vom technischen Standpunkt äußerst wertvoll.

Systemnummer 68: Platin. Teil C. Lieferung 1. Mit 13 Abb. 140 S. RM 22,—.

Die Lieferung behandelt die Verbindungen des Platins mit den Edelgasen, mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, den Halogenen, Schwefel (Sulfide, Sulfite, Sulfate), Selen, Tellur, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Arsen.

Die Legierungen des Platins mit Antimon und Wismut werden in „Platin", Teil A, besprochen. *F. Hecht*-Wien.

Jahrbuch des deutschen Chemikers 1940. Mit zahlreichen Abbildungen. 268 S. Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront. 1940. RM —,90.

Der dritte Jahrgang dieses Büchleins bringt neben dem wegen seiner vielfachen Hinweise auf bedeutende Chemiker interessanten Kalendarium wiederum eine Reihe fesselnd geschriebener Aufsätze, von denen — ohne Vollständigkeit — eine Anzahl der wichtigsten herausgegriffen sei: Die chemische Industrie im Großdeutschen Reich, Teerfarbstoffe in der Welt, Wirtschaftlichkeit und Arbeitsschutz, Die Entschädigung von Betriebsunfällen und Berufserkrankungen nach den Vorschriften der Reichsunfallversicherung, Einige Gesundheitsfragen in der chemischen Großindustrie, Das periodische System der Elemente, Die deutschen synthetischen Kautschuke, Herstellung von Seifenpulvern, Eigenschaften und Untersuchung der Kunstfasern, Sachgemäßes Waschen und sachgemäße Waschmittel, Die Holzverkohlungsindustrie, Leichtmetalle. Wie diese Angaben zeigen, ist es auch diesmal gelungen, sehr viel Wissenswertes in einem handlichen und äußerst billigen Büchlein darzustellen. Obwohl sich der Umfang vergrößert hat, ist der Preis gleich geblieben.

Auch von dem vorliegenden Jahrgang kann mit Recht angenommen werden, daß das Büchlein die verdiente Verbreitung finden wird.

F. Hecht-Wien.

Adolf Liechtl: **Röntgenphysik.** Mit Beiträgen von *Walter Minder*. Mit 227 Textabbildungen. IX und 308 S. Wien: Julius Springer. 1939. RM 30,—; geb. RM 31,80.

Das Buch stellt eine Einführung in die physikalischen Grundlagen der Röntgendiagnostik und Strahlentherapie dar. Es ist in erster Linie für den Radiologen bestimmt und trägt daher dessen Bedürfnissen besonders Rechnung. Für ihn ist vor allem der Abschnitt gedacht, der in sehr klarer und ganz knapper Form alle wichtigen Begriffe der Elektrizitätslehre definiert bzw. erläutert, ihm wird auch der Überblick über die Grundtatsachen und -lehren der Atomphysik, in dem die modernste Entwicklung (Positron, künstliche Radioaktivität, Atomumwandlungen durch künstliche Strahlungsquellen usw.) berücksichtigt wird, sehr willkommen sein. Diese einführenden Darstellungen nehmen jedoch nur etwa 50 Seiten des 300 Seiten starken Bandes

ein. Mehr als drei Viertel des Buches beschäftigen sich mit speziellen Fragen der Röntgenphysik und stellen auch ein für den Physiker wertvolles Werk dar.

Zunächst gibt die große Zahl von Tabellen und sehr übersichtlichen graphischen Darstellungen die Möglichkeit, rasch verschiedene beim praktischen Arbeiten wichtige Daten nachzuschlagen, bzw. sich über gewisse Verhältnisse schnell ein Bild zu machen.

Sehr wertvoll für den Physiker aber ist vor allem die eingehende Behandlung der technischen Seite und ihrer modernsten Entwicklung. Die neuesten Ausführungen der verschiedenen Röhrentypen sind berücksichtigt und Zweck und Leistung werden im einzelnen diskutiert. Eine Fülle von sehr klaren Schnitten und schematischen Zeichnungen gibt hier die Details ausgezeichnet wieder, bzw. liefern eine Menge von Photographien anschauliche Bilder der Apparate und ihrer Teile. Das Problem der Vollschutzröhre wird ausführlich erörtert. Sehr eingehend werden auch die Gleichrichteranordnungen behandelt; die in Frage kommenden Schaltungen, ihre Wirkungsweise, die resultierende Spannungsform werden an Hand von Diagrammen besprochen.

Das in der Praxis des Mediziners so wichtige und schwierige Kapitel der Filterung enthält einige sehr aufschlußreiche Diagramme, die wohl für den Mediziner viel zur Veranschaulichung der komplizierten Verhältnisse beitragen und auch dem Physiker durch eben diese prägnante Darstellung nicht uninteressant sein werden.

Im allgemeinen muß hervorgehoben werden, daß die Beschriftung der annähernd 230 Abbildungen eine vorbildliche ist, wodurch ihre Benützung sehr erleichtert und die Verwendungsmöglichkeiten des Buches erheblich vergrößert werden. Abgesehen von der eigentlich selbstverständlichen, doch nicht immer erfüllten Forderung der klaren Bezeichnung von Abszisse und Ordinate, enthalten ein paar Sätze unter jeder Abbildung — sei es nun eine Apparatdarstellung, eine Schaltskizze oder ein Diagramm — das Wesentliche, das mit der Abbildung gezeigt werden soll, und weisen gegebenenfalls noch auf besondere Punkte hin.

Die Fragen der Dosimetrie, einschließlich der Messungen mit Fingerhutkammern (Sievert), finden natürlich eine ihrer Bedeutung entsprechende ausführliche Behandlung. Ebenso die Korrelationierung der Einheiten der Röntgen- und Radiumdosimetrie.

Besondere Sorgfalt wird der Besprechung der Fragen der Röntgenabbildung zu diagnostischen Zwecken gewidmet. Die Wirkungsweise von Kymograph und Tomograph wird erklärt und die Verwendung von verschiedenen Rastertypen eingehend besprochen.

Auch die grundlegenden Arbeiten über die biologischen Wirkungen der Strahlen und die einander zum Teil noch gegenüberstehenden Theorien zu diesen Wirkungen sind in kurzer, übersichtlicher Weise gebracht. Die wichtigsten außermedizinischen Anwendungen finden sich auf wenigen Seiten zusammengefaßt.

Schließlich verdient noch das Sachverzeichnis erwähnt zu werden: es ist mit seinen über 700 Schlagworten recht reichhaltig und wird besonders durch die Aufnahme von weniger geläufigen Fachausdrücken (z. B.: „Ionogom") oft als recht nützlich empfunden werden.

So stellt also dieses Buch für den Physiker ein wertvolles Nachschlagewerk besonders in praktischen Fragen dar, für den Arzt eine vorzügliche Einführung in das Gebiet der Röntgen- und Radiumphysik; aber nicht nur ihm — wenn auch seine Interessen besonders eingehende Berücksichtigung finden — sondern auch dem Chemiker, dem Mineralogen, dem Metallurgen wird das Buch eine ausgezeichnete Hilfe bieten. *B. Karlik*-Wien.

R. Mitsche und *M. Nießner:* **Angewandte Metallographie.** Mit 234, teils farb. Abb. im Text und auf 22 Ausschlagtafeln. VIII und 229 S. Leipzig: J. A. Barth. 1939. RM 17,40; geb. RM 19,—.

Die Metallographie ist im Laufe weniger Jahrzehnte zu einem Sonderzweig der Metallkunde herangewachsen, und ihre Bedeutung nimmt ständig in allen Zweigen der Metalle erzeugenden wie der Metalle verarbeitenden Technik zu. Naturgemäß ist auch der Umfang der Metallographie allmählich so groß geworden, daß es vielen, für die die Anwendung metallographischer Methoden und Verfahren von großer Bedeutung wäre, schwer fallen muß, sich aus dem umfangreichen Schrifttum das Wesentliche selbst zusammenzutragen. Die Verfasser der „Angewandten Metallographie" haben sich die Aufgabe gestellt, in möglichst engem Rahmen, dabei aber doch umfassend, vor allem die theoretischen Grundlagen darzustellen, die der Metallograph bei seiner Arbeit benötigt. Zu diesen Grundlagen gehört in erster Linie die völlige Vertrautheit im Lesen von Zustandsschaubildern von Zwei- und Dreistoffsystemen. Die Erfahrungen der letzten Jahre haben aber gezeigt, daß die Behandlung metallischer Systeme auf Grund der Zustandsbilder allein nicht genügt, um alle praktisch vorkommenden Fragen zu klären. Demgemäß wird in dem vorliegenden Buch in den ersten Kapiteln zunächst das Wesen des metallischen Zustandes, der Aufbau der Metalle und Legierungen sowie die technische Herstellung der Kristallhaufwerke besprochen, dabei aber eingehend der Einfluß von Keimen mitberücksichtigt. Es folgt nun eine auf dem Phasengesetz aufgebaute Darstellung der Zustandsschaubilder der Zwei- und Dreistoffsysteme.

Ausgehend von den einfachsten Fällen der Zweistoff-Zustandsschaubilder ist mit geradezu spielerischer Leichtigkeit auf verwickeltere Fälle und dann auf die Zustandsschaubilder der Dreistoffsysteme übergegangen, so daß der Leser jeden neuen Fall als geradezu selbstverständlich empfindet. Außerordentlich zweckmäßig ist die Anbringung der Abbildungen auf Ausschlagtafeln, so daß der Leser immer den Text und das zugehörige Bild nebeneinander vor sich hat, was ganz besonders dem, der sich erst in diesen Stoff einarbeiten muß, die Arbeit ungemein erleichtert. Die klare Art der bildlichen Darstellung trägt das ihre dazu bei, besonders den Dreistoffsystemen, die vielen Jüngern der Metallographie ein Stein des Anstoßes sind, alle Schwierigkeiten zu nehmen. Anschließend an die grundsätzlichen Erörterungen werden, wieder an Hand praktischer Beispiele, die Unterschiede zwischen den theoretischen und praktischen Verhältnissen bei Zwei- und Mehrstofflegierungen besprochen und dabei die Grenzen angedeutet, die der alleinigen Anwendung der auf der Annahme vollständigen Gleichgewichtes aufgebauten Zustandsschaubilder für die tatsächlichen Verhältnisse gesetzt sind. Nach einem kurzen Hinweis auf die Verfahren zur Aufnahme von Zustandsschaubildern, wobei vor allem das Schrifttum der letzten Jahre angeführt erscheint, werden in ausführlicher Weise die Legierungen des Eisens mit Kohlenstoff behandelt. Die Verfasser haben sich bei der Darstellung spezieller Fälle gerade auf diese Legierungen verlegt, weil „durch die Vielgestaltigkeit der möglichen Gefüge und das Auftreten von Unterkühlungen praktisch fast alle Vorgänge, die in metallischen Systemen eine Bedeutung haben, beschrieben werden können". Man kann sich dieser Stellungnahme vollinhaltlich anschließen und den etwa 50 Seiten umfassenden Abschnitt mit Recht als die modernste auf verhältnismäßig engem Raum zusammengefaßte Darstellung der bei Eisen und Stahl vorliegenden Verhältnisse bezeichnen. Trotz der notwendigen Knappheit ist der ganze Abschnitt erfreulich klar dargestellt. Besonders verwiesen sei auf die Beispiele über den Einfluß von Keimen auf die Umwandlungsvorgänge in Stählen.

Es folgt nun die Behandlung von Beispielen praktisch wichtiger Drei- und Mehrstofflegierungen auf der Grundlage Eisen—Kohlenstoff, wobei das System Fe-Cr-C (mit einigen ganz besonders klaren perspektivischen Darstellungen auf Ausschlagtafeln) als Beispiel für Dreistofflegierungen behandelt und dann als Beispiel für Mehrstofflegierungen die Schnellarbeitsstähle besprochen werden.

Der nächste Abschnitt über metallographische Technik bringt eine Reihe wertvoller Winke, besonders für den, der in das praktische metallographische Arbeiten noch nicht ganz eingeführt ist.

Besonders hervorzuheben ist, daß im vorliegenden Buch auf die Bedeutung mikrochemischer Arbeitsverfahren für die angewandte Metallographie in einem eigenen Kapitel verwiesen wird. Die Verbindung von metallographischen und mikrochemischen Untersuchungsverfahren ist nicht nur für die Prüfung metallischer Werkstoffe, sondern in gleicher Weise für die wissenschaftliche Metallographie von Bedeutung. Es ist durch die Einbeziehung der mikrochemischen Arbeitsverfahren möglich, manche Fragen schnell zu klären und Erkenntnisse, die man auf anderem Wege gewonnen hat, eindeutig zu bestätigen. Das Kapitel über mikrochemische Arbeitsmethoden zeigt das Bestreben der Verfasser, die Problemstellung der Metallographie als Teil der großen Metallkunde zu vertiefen und die Behandlung vieler, zum Teil noch schwebender Fragen durch die Anwendung neuer Arbeitsverfahren exakter zu gestalten. Für diese Zielsetzung muß man den Verfassern dankbar sein, da sie neue Wege aufzeigen, durch deren weitere Entwicklung und Anwendung viele Einzelfragen auf dem Gebiete der Werkstofforschung einer Lösung zugeführt werden können. In übersichtlicher und klarer Herausstellung der Anwendungsmöglichkeiten mikrochemischer Arbeitsverfahren besprechen die Verfasser eine größere Reihe von Beispielen, wie: Nachweis und mengenmäßige Erfassung kleinster Elementmengen in Gegenwart großer Mengen anderer Elemente; den örtlichen Nachweis von Inhomogenitäten bei gleichzeitiger Erkennung ihrer chemischen Natur; die Bestimmung der chemischen Natur von Gefügebestandteilen und Einschlüssen und schließlich die Anwendung mikrochemischer Verfahren für die Erforschung von Ätz- und Korrosionsvorgängen. Eine Zusammenstellung des einschlägigen Schrifttums stellt eine willkommene Ergänzung dieses Abschnittes dar, insbesondere deshalb, weil auch dem Berufsmetallographen die mikrochemischen Arbeitsverfahren weniger bekannt oder gar geläufig sind. Es sei hier der Meinung Ausdruck gegeben, daß die Anwendung mikrochemischer Arbeitsmethoden in der Metallforschung und insbesondere in der Metallographie für den zünftigen Mikrochemiker ein besonders dankbares Arbeitsgebiet darstellt, da der reine Metallograph nur in den seltensten Fällen in der Lage sein wird, sich die Feinheiten mikrochemischer Arbeitstechnik bis in alle Einzelheiten zu eigen zu machen.

Einem von den Verfassern nicht beabsichtigten Zweck wird das Buch hinsichtlich der Rohstoffe der metallverarbeitenden Industrien nebenbei gerecht: der Untersuchung und Beurteilung metalliefernder Rohstoffe. Metallographie und Erzmikroskopie arbeiten mit wesentlich gleichen Methoden, beigeordnete mikrochemische Untersuchungen beziehen sich hier und dort auf kleinste selektive Einwaagen. Aus dem Verständnis der Vorgänge in metallischen Ein- und Mehrstoffsystemen vermag der Chalkograph eine Unmenge von Lehren zu ziehen und somit der Beurteilung seines Rohstoffes näherzutreten. Das gleiche ist bei dem Abschnitt über „Mikrochemische Arbeitsverfahren" der Fall. Was für die Untersuchung des metallischen Werkstoffes gilt, läßt sich meist unmittelbar auf den Rohstoff übertragen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die „Angewandte Metallographie" einem großen Kreis ein wertvoller Arbeitsbehelf sein wird: einerseits dem Studenten, der sich in die Metallographie erst einarbeiten, und in gleicher Weise dem Betriebsmann, der seine früher erworbenen Kenntnisse wieder auffrischen und auf den neuesten Stand bringen will; anderseits wird aber auch der zünftige Metallograph aus den großen Erfahrungen der Verfasser, die in konzentrierter Form in dem Buch ihren Niederschlag gefunden haben, manch wertvolle Anregung gewinnen. Das Buch ist in seiner Anlage und Durchführung dazu bestimmt, ein Standardwerk der angewandten Metallographie zu werden. *F. Schwarz*-Leoben.

Heinrich Remy: **Lehrbuch der anorganischen Chemie.** Zweite, neubearbeitete Auflage. Band I. Mit 102 Abb. XXII und 806 S. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. RM 24,—; geb. RM 26,—.

Der erste Band des ausführlichsten Lehrbuches der anorganischen Chemie, das in deutscher Sprache abgefaßt ist, ist nunmehr nach acht Jahren in neuer Auflage erschienen. Während der Aufbau keine wesentlichen Änderungen erfuhr, wurden die neueren physikalischen Methoden chemischer Forschung mehr wie früher, und zwar sehr eingehend, berücksichtigt, obwohl natürlich für den Lernenden dadurch keineswegs das Studium eines Lehrbuches der physikalischen Chemie überflüssig gemacht werden soll. Wer vielmehr schon in diesem Zweig der Chemie über ein gut fundiertes Wissen verfügt, wird das Buch von *Remy* mit großem Gewinn und, wie man wohl sagen darf, mit Genuß durcharbeiten. Es ist kein Buch für den Anfänger,[1] hingegen wird es sowohl dem fortgeschrittenen Studierenden als auch dem schon in der Praxis, im Unterricht oder in der Forschung stehenden Chemiker ein unübertrefflicher Behelf sein, der es ihm ermöglicht, sich gediegene Kenntnisse zu erwerben, bzw. über den derzeitigen Stand der anorganisch-chemischen Forschung auf dem laufenden zu bleiben.

Der erste Band behandelt das periodische System, den Wasserstoff, die Edelgase und die Elemente der sieben Hauptgruppen des periodischen Systems sowie zahlreiche allgemeine und physikalische Kapitel, die jeweils an geeigneter Stelle eingefügt sind. Der Abschnitt über die Valenztheorie wurde gegenüber der ersten Auflage wesentlich vermehrt und durch eine Darstellung der Grundzüge der Affinitätslehre ergänzt, während das Kapitel über die Radioaktivität in den II. Band verlegt wurde, um dort im Zusammenhang mit der Kernchemie und der Isotopenlehre besprochen zu werden.

Auch die Abschnitte technologischer Natur wurden entsprechend dem Stand der modernen Technik ausgestaltet. Am Schluß jedes Kapitels ist das wichtigste Schrifttum, meist Monographien aus der letzten Zeit, angeführt, was vielen Lesern willkommen sein wird, da die Darstellungsweise des gesamten Stoffes so interessant ist, daß sie in dem Benutzer des Buches den Wunsch nach tieferem Verständnis vieler Probleme erweckt. Man darf mit Recht auf die Neubearbeitung des II. Bandes, der dem ersten bald folgen soll, gespannt sein. *F. Hecht*-Wien.

W. Schlenk: **Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie.** II. Band. Mit 11 Abbildungen. XVII und 896 S. Wien: F. Deuticke. 1939. RM 30,—; geb. RM 33,—.

[1] Für diesen ist der viel kürzere und elementare „Grundriß der anorganischen Chemie" aus der Feder desselben Verfassers bestimmt.

Der Band II des Ausführlichen Lehrbuches enthält die carbocyclischen aromatischen Verbindungen. Wie im Band I, in welchem die Verbindungen der aliphatischen Reihe behandelt werden, war der Verfasser bestrebt, eine fühlbare Lücke auszufüllen. Während es eine Anzahl guter Lehrbücher gibt, die für den elementaren Unterricht geeignet sind, fehlte ein Werk, das die Aufgabe erfüllt, „den geistigen Inhalt der organischen Chemie in den Vordergrund zu stellen". Die Absicht des Verfassers, diese Lücke auszufüllen, ist sowohl durch den Band I als auch besonders den Band II in ausgezeichneter Weise gelungen.

Es ist ein ungeheures Wissensgebiet, das im Band II behandelt wird, so daß die verhältnismäßig große Zeitspanne, die zwischen dem Erscheinen des Bandes I (1932) und des Bandes II (1939) verstrichen ist, wohl begründet erscheint. Ein Band III, der das Werk zum Abschluß bringen soll, wird vom Verfasser für die nächste Zeit in Aussicht gestellt.

Das Buch ist, wie kein anderes, nicht nur geeignet, bei dem in der Praxis stehenden Chemiker das Interesse an der reinen Wissenschaft wach zu erhalten, sondern auch unentbehrlich für den Hochschullehrer, der den Überblick über den „geistigen Inhalt der organischen Chemie" nicht verlieren will.

Das neue Buch von *Wilhelm Schlenk* ist zweifellos eine äußerst wertvolle Bereicherung des chemischen Bücherschatzes und es ist zu wünschen und zu hoffen, daß auch der Band III bald erscheinen wird. *A. Franke*-Wien.

R. Strebinger: **Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, einschließlich Mikro- und Tüpfelreaktionen.** Mit 23 zum Teil farbigen Abbildungen und 4 Tabellen. VI und 154 S. Wien: F. Deuticke. 1939. RM 6,—.

Das vorliegende Büchlein unterscheidet sich von den meisten Büchern ähnlicher Art vor allem dadurch, daß auch die neueren organischen Reagenzien weitgehend berücksichtigt sind, ebenso wie „Mikroreaktionen" und „Tüpfelreaktionen". Dies ist gewiß ein Vorteil, weil viele der organischen Reagenzien sowie die „Mikroreaktionen" und „Tüpfelreaktionen" wesentliche Bedeutung besitzen. Besonders wertvoll erscheint es mir auch, daß die Formeln der organischen Reagenzien anschaulich angegeben werden. Für den Anfängerunterricht sind allerdings die organischen Reagenzien weniger gut geeignet, was übrigens auch der Verfasser betont.

Das Buch ist als Arbeitsbehelf nicht nur für den Anfänger von Wert, sondern auch für den in der Praxis stehenden Chemiker, weil auch die seltener vorkommenden Elemente behandelt werden. *A. Franke*-Wien.

Vorratspflege und Lebensmittelforschung. Zeitschrift; herausgegeben von der Reichsarbeitsgemeinschaft „Landwirtschaftliche Gewerbeforschung" im Forschungsdienst und vom Verein Deutscher Lebensmittelchemiker. Band 2, Heft 7 (Juli), Heft 9/10 (September/Oktober). Neudamm-Berlin: J. Neumann. 1939. Preis RM. 24,— im Jahr (Einzelheft RM 2,50).

Band 2, Heft 7, der gut ausgestatteten Zeitschrift enthält unter anderem folgende für den Mikrochemiker interessante Arbeiten:

„Ändert der Räucherprozeß den ernährungsphysiologischen Wert des Fleisches in bezug auf den Betriebsstoffwechsel?" von *R. Goetting*-Berlin.

Verf. zieht als Maß für die Oxydationslage im Zwischenstoffwechsel die Werte der Harnquotienten C : N und Vacat-O : N heran. Hiezu stellt er Selbstversuche und Fütterungsversuche an Ratten an, wobei eine eigens zusammengestellte gemischte Diät eingehalten wird.

Die Versuche ergaben, daß zwischen geräuchertem und frischem Fisch-

fleisch sowie zwischen geräuchertem und frischem Fleisch anderer Schlachttiere, wenn übermäßige Grade der Räucherung vermieden werden, Unterschiede im ernährungsphysiologischen Wert des Fleisches, soweit der Betriebsstoffwechsel in Frage kommt, im Rahmen einer gemischten Nahrung nicht bestehen.

Der Harnstickstoff wurde vom Verf. nach der Halbmikromethode von *Kjeldahl*, Kohlenstoff nach der Mikromethode von *Nikloux-Osuka* und Vakat-O nach der Mikromethode von *Müller-Kanitz* bestimmt.

„Über die Umsetzung von Arsenat bei der alkoholischen Gärung" von *B. Bleyer* und *H. Thies*-München.

Verf. untersuchten den Einfluß von Arsenat auf die Vergärung von Traubensaft mit lebender Hefe.

Im Gegensatz zu Befunden bei zellfreier Gärung, welche bei geringen Konzentrationen beschleunigt wird, tritt bei Anwendung lebender Hefe in allen Konzentrationen Hemmung der Gärung ein. Die Arsenbestimmung geschah auf mikroanalytischem Wege durch elektrometrische Titration mit $^1/_{1000}$ n-Kaliumbromatlösung.

Weiters wurden Untersuchungen über die Art der Bindung des Arsenates im vergorenen Traubensaft vorgenommen, um festzustellen, ob das Arsenat mit der Proteïnkomponente oder mit einem anderen nicht dialysierbaren Stoff verbunden ist. Verf. bedienten sich hiezu der Elektrodialyse mit einem Universaldialysator. Das Arsen erwies sich als nicht kolloidgebunden, aber in anderer Bindungsform vorliegend als in wäßriger Lösung. Diese Tatsache wurde auch durch Fällungsversuche mit verschiedenen Fällungsmitteln (Schwefelwasserstoff, Thionalid, Magnesiamixtur und Silbernitrat) bestätigt.

In Band 2, Heft 9/10 ist folgende Arbeit von Interesse:

„Bestimmung flüchtiger Stoffe durch Oxydation mit Hypochloritlösung" von *W. Diemair, R. Strohecker* und *H. Keller*-Frankfurt a. M.

Verf. ermittelten nach einer von ihnen ausgearbeiteten Methode durch Destillation und Titration mit $^1/_{100}$ n-Hypochloritlösung die „Oxydationszahl", d. i. das Maß für die Menge der flüchtigen oxydierbaren Stoffe bei Milch. Dabei konnte der Einfluß von Trocken- und Grünfütterung zahlenmäßig verfolgt werden.

Weiter gelang es durch Bestimmung der Oxydationszahl, Neutralisation der Milch mit Natriumcarbonat nachzuweisen.

Bei Milchzubereitungen erwies sich eine Abnahme der flüchtigen Stoffe mit zunehmendem Fettgehalt.

Aus dem Vorstehenden erwies sich, daß die Zeitschrift „Vorratspflege und Lebensmittelforschung" auch dem Mikrochemiker manches für ihn Nützliche zu bieten vermag. *G. Marchart*-Wien.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Ein neuer mikrochemischer Bleinachweis (als $CsPbJ_3$)" von *H. Jurány*, Band 28, 14ff.

Seite 18, Zeile 14 von unten: Kaliumjodid (statt Kalium).
Seite 22, Summary, Zeile 4 von oben: orthorhombic (statt rhomboidal).
Seite 22, Résumé, Zeile 7 von oben: l'étain (statt le zinc).

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.